

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 838 735

(21) N° d'enregistrement national : 02 04774

(51) Int Cl⁷ : C 03 C 17/34, B 05 D 5/02, 5/00, 5/08, C 04 B 41/50,
C 23 C 28/00, 30/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 17.04.02.

(71) Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme — FR.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.10.03 Bulletin 03/43.

(72) Inventeur(s) :

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(73) Titulaire(s) :

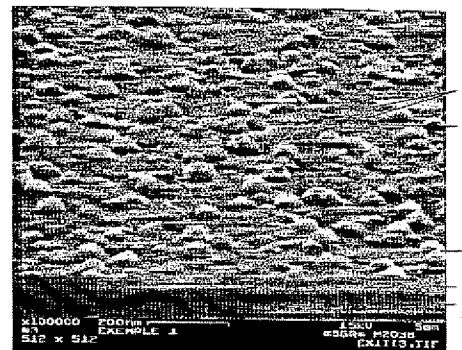
(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(74) Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

(54) SUBSTRAT A REVETEMENT AUTO-NETTOYANT.

(57) L'invention concerne un substrat (1) muni d'un pre-
mier revêtement (2) comportant au moins une couche hy-
drophile à base de dérivé au moins partiellement oxydé du
silicium, surmonté d'un second revêtement (3) photocataly-
tique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement
cristallisé et présentant une structure discontinue/perméable.

Application de ce substrat à un vitrage, un matériau ar-
chitectural, une laine minérale.



FR 2 838 735 - A1



5

SUBSTRAT A REVETEMENT AUTO-NETTOYANT

10

15 L'invention concerne différents types de matériau que l'on peut trouver dans des bâtiments, des véhicules, du mobilier urbain ou encore dans l'électroménager, à savoir, notamment :

- des substrats transparents en verre ou en polymère destinés à servir de vitrage, d'écran de visualisation par exemple,
- 20 - des substrats en céramique ou vitrocéramique que l'on peut utiliser par exemple dans l'électroménager,
- des matériaux architecturaux comme des tuiles, des carrelages, de la pierre, des compositions cimentaires, des surfaces métalliques
- des matériaux minéraux fibreux, comme de la laine de verre d'isolation ou
- 25 des fils de verre textile, qu'on peut utiliser comme matériau de filtration, pour faire des faux plafonds...

Des études récentes ont été faites pour essayer d'améliorer le confort d'utilisation de ces matériaux, notamment pour faciliter leur entretien, et deux grandes voies ont été étudiées pour conférer à ces matériaux une telle fonctionnalité.

30 Selon une première voie, on a étudié et mis au point des revêtements fonctionnels présentant la particularité d'être hautement hydrophiles. C'est le cas, notamment, des revêtements à base d'oxyde ou d'oxycarbure de silicium que l'on peut déposer sur des vitrages conformément à l'enseignement du

brevet WO.01/32578. Ce type de revêtement a un effet anti-salissures marqué vis-à-vis des poussières, tout particulièrement vis-à-vis des poussières minérales : un simple ruissellement d'eau à la surface d'un tel revêtement, qui est très « mouillant », permet d'entraîner les poussières. Ce ruissellement peut 5 être naturel (pluie) si le substrat est utilisé en extérieur et exposé de façon appropriée. Il peut aussi être provoqué : cela devient un lavage, mais très aisément, puisqu'il n'y a pas besoin de frotter le substrat, et qu'on n'a pas besoin de recourir à des détergents. Les substrats ainsi traités se salissent moins, et moins vite. On peut ainsi espacer les lavages plus conventionnels, avec détergents 10 (notamment quand il s'agit de vitrages). Cependant, ce revêtement hydrophile a un effet moins marqué à l'égard des poussières organiques (qui sont par exemple des résidus de gaz d'échappement de véhicules automobile, des résidus divers d'hydrocarbures dans les environnements d'aéroport, ou plus simplement, des traces de doigts). Ces salissures organiques tendent à s'accumuler à la surface 15 du revêtement, diminuant progressivement, au moins localement, son caractère hydrophile. Sa fonction de retardement à l'enrassement est donc réelle, mais susceptible d'améliorations selon le type de salissure rencontré, selon le type de pollution à laquelle le substrat se trouve exposé.

Selon une seconde voie, on a mis au point des revêtements fonctionnels 20 présentant des propriétés photocatalytiques. Il s'agit notamment de revêtements comprenant du TiO₂ au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase et qui sont notamment décrits dans les brevets WO.97/10185, WO.97/10186, WO.99/44954 et WO.01/66271. Ce type de matériau semi-conducteur à base d'oxyde métallique, éventuellement dopé (il y 25 a aussi d'autres oxydes susceptibles d'être photocatalytiques, comme le ZnO...) est apte sous l'effet de rayonnements de longueur d'onde adéquate à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de composés organiques : ce type de revêtement, s'il est suffisamment exposé au rayonnement ad hoc (généralement des ultra-violets, éventuellement le domaine visible), est donc 30 très efficace pour dégrader des salissures organiques. En outre, il a été découvert que, notamment quand il s'agit de revêtements à base d'oxyde de titane, ceux-ci présentaient aussi un certain caractère hydrophile s'ils étaient exposés suffisamment longtemps audit rayonnement. Ce revêtement est donc très performant, en ce sens qu'il est capable de dégrader des salissures

organiques, et d'évacuer par son hydrophilie les salissures minérales. Cependant, son activité est liée à son exposition (pendant une durée suffisante) à un rayonnement (suffisamment intense) de longueur d'onde ad hoc. Ce type de revêtement a donc un comportement qui dépend fortement des conditions 5 climatiques environnantes en cas d'exposition en extérieur, notamment les conditions d'ensoleillement, de pluviométrie. De même, il tend à avoir une activité nocturne moindre que son activité diurne, en l'absence d'éclairage approprié.

L'invention a alors pour but d'améliorer encore la fonctionnalité conférée 10 par ces différents types de revêtements « auto-nettoyants » ou « retardateurs d'enrassement ». Elle vise notamment l'obtention de revêtements qui puissent avoir une efficacité accrue, qui puissent être plus « polyvalents » à différents titres : d'abord vis-à-vis des salissures de natures chimiques variées, ensuite vis- 15 à-vis de conditions climatiques variées en cas d'utilisation du substrat en extérieur. Elle vise plus particulièrement l'obtention de revêtements qui puissent, même dans des conditions d'ensoleillement médiocres, même la nuit, présenter une certaine activité anti-salissure.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat qui peut être essentiellement transparent, notamment à base de verre ou de polymère(s), ou 20 qui peut être en céramique ou en vitro-céramique, ou qui peut encore être en matériau architectural (du type enduit de façade, dalle ou pavé de béton, béton architectonique, tuile, matériau à composition cimentaire, terre cuite, ardoise, pierre, ou qui peut encore être un substrat fibreux, à base verrière du type laine minérale d'isolation ou fils de verre de renforcement). Ce substrat est 25 caractérisé par le fait qu'il est muni sur au moins une partie de sa surface d'un premier revêtement comportant une couche ou plusieurs couches empilées de préférence à base de dérivé au moins partiellement oxydé du silicium choisi parmi le dioxyde de silicium, des oxydes de silicium sous-stoechiométriques, l'oxycarbure, l'oxynitrule ou l'oxycarbonitrule de silicium. Ce premier revêtement est choisi de façon à présenter un caractère hydrophile, et il est 30 surmonté d'un second revêtement choisi de façon à présenter des propriétés photocatalytiques. Ce second revêtement comporte de préférence de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase. Ce second revêtement présente une structure discontinue/perméable. On entend

par ces termes que le second revêtement est suffisamment poreux, qu'il est suffisamment « non couvrant » pour laisser accessible une certaine partie de la surface extérieure du premier revêtement sous-jacent. On choisit avantageusement la répartition du second revêtement (photocatalytique) sur le 5 premier revêtement (hydrophile) qui soit « régulière », ou la plus régulière possible, en ce sens qu'à l'échelle du mm² ou du cm² de substrat, on ait approximativement la même quantité et/ou la même épaisseur de second revêtement, et de préférence répartie approximativement de la même façon à cette échelle. On reviendra plus en détails par la suite sur la façon dont le 10 second revêtement se répartit sur le premier, comment la structure du second revêtement autorise ainsi le contact avec l'atmosphère extérieure du revêtement sous-jacent, mais deux cas de figures cumulatifs ou alternatifs sont notamment possibles : le second revêtement peut être choisi d'une minceur telle qu'il se trouve en fait sous forme d'îlots répartis plus ou moins 15 aléatoirement à la surface du premier revêtement sous-jacent. Il peut aussi présenter une structure poreuse, avec une porosité au moins en partie ouverte, qui laisse l'eau de l'atmosphère ambiante atteindre le premier revêtement. De préférence, aussi bien pour le premier que pour le second revêtement, on reste dans le domaine des épaisseurs intermédiaires, par exemple de l'ordre d'au 20 plus la centaine de nanomètres pour le premier revêtement. Notamment dans le cas de revêtements adaptés à des substrats transparents du type vitrages, ces épaisseurs très petites garantissent que, même si le second revêtement n'est qu'en fait un rassemblement d'îlots plus ou moins disjoints, il n'y ait pas 25 d'inhomogénéité des propriétés optiques liées à la discontinuité du second revêtement, pas d'irradiances notamment.

L'invention a donc découvert une synergie très intéressante entre deux revêtements aux propriétés complémentaires : le premier revêtement, hydrophile, est efficace vis-à-vis des salissures plutôt de type minéral, quelles que soient les conditions d'ensoleillement. Il est capable d'être actif sous l'effet 30 de la pluie, ou par projection d'eau. Le second revêtement, quant à lui, est efficace vis-à-vis des salissures organiques et même vis-à-vis des salissures minérales quand il présente une certaine hydrophilie, son efficacité étant dépendante des conditions d'exposition aux rayonnements appropriés (ultra-violets et/ou dans le visible la plupart du temps). Il est en outre conçu de façon

à laisser au premier revêtement sous-jacent sa propriété anti-salissures (au moins en partie), en permettant à l'eau de le traverser (et les poussières d'être entraînées avec). En outre, l'hydrophilie au moins en partie conservée du premier revêtement lui conserve ses effets anti-buée et anti-condensation, qui 5 sont également très appréciés.

Ce revêtement double est du coup très polyvalent : en cas d'ensoleillement, l'efficacité du retardement à l'encrassement est très grande, en exploitant les propriétés complémentaires des deux revêtements. Et même en cas de faible ensoleillement (ou la nuit), il conserve une certaine efficacité, 10 au moins vis-à-vis des salissures minérales, soit grâce à une pluviométrie naturelle, soit par simple projection d'eau. Le premier revêtement (hydrophile) sous-jacent permet ainsi d'évacuer aisément les salissures minérales qui sont nuisibles car inesthétiques, mais aussi parce que leur accumulation pourrait finir par désactiver/passiver les propriétés photocatalytiques du second revêtement 15 photocatalytique. Il y a donc vraiment une combinaison d'effets qui donne d'excellents résultats, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que le second revêtement photocatalytique, du fait de son caractère discontinu/poreux, n'ajoute rien ou quasiment rien en termes de propriétés anti-salissures au revêtement hydrophile sous-jacent, ou, pire, qu'il retire au revêtement 20 hydrophile sous-jacent ses propriétés anti-salissures, anti-buée et anti-condensation .

Avantageusement, le substrat selon l'invention est essentiellement transparent, plan ou courbé, du type vitrage, imprimé ou non , car c'est dans ce type d'application que l'accumulation de salissures empêchant la visibilité est la 25 plus gênante, et que les lavages sont les plus nécessaires pour garantir leur transparence.

De préférence, le premier revêtement à caractère hydrophile peut être du type de celui décrit dans le brevet WO.01/32578 précité. Il a avantageusement un indice réfraction compris entre 1,45 et 1,80, notamment 30 entre 1,50 et 1,75, par exemple entre 1,55 et 1,68. Un tel indice relativement peu élevé permet, sur un substrat transparent du type verre, d'éviter un effet réfléchissant qui peut être jugé inesthétique.

Ce revêtement comprend donc avantageusement Si, O, éventuellement du carbone et de l'azote. Mais il peut comprendre aussi des matériaux minoritaires

par rapport au silicium, par exemple des métaux comme Al, Zn ou Zr. Ce revêtement peut être déposé par sol-gel ou par pyrolyse, notamment par pyrolyse en phase gazeuse (CVD). Cette dernière technique permet d'obtenir des revêtements en SiO_xC_y ou en SiO_2 assez aisément, notamment par dépôt 5 directement sur le ruban de verre float dans le cas de substrats verriers. Mais on peut aussi déposer un tel revêtement par une technique sous vide, par exemple par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de Si (éventuellement dopée) ou d'une cible en sous-oxyde de silicium (en atmosphère réactive oxydante et/ou nitrurante par exemple).

10 Ce premier revêtement a de préférence une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment une épaisseur comprise entre 10 et 200 nm, par exemple entre 30 et 120 nm.

Pour exacerber son hydrophilie, on a montré qu'il était avantageux que ce revêtement présente une certaine rugosité. Elle peut notamment prendre la 15 forme de protubérances et /ou de creux de taille nanométrique. Il peut plus particulièrement s'agir de protubérances dont au moins une partie ne soient pas jointives : on peut ainsi avoir un revêtement dont la face extérieure présente un profil relativement lisse d'où émergent des protubérances qui peuvent se chevaucher, être jointes, mais dont au moins certaines sont disjointes. On 20 atteint une telle structuration de surface tout particulièrement avec des revêtements obtenus par pyrolyse. C'est aussi généralement par ce type de technique qu'on peut obtenir des revêtements assez denses et fortement adhérents au substrat-porteur, assez durables donc, ce qui intéresse bien sûr l'invention.

25 Ces protubérances/creux ont des tailles variables, avec par exemple une répartition de diamètre compris entre 5 et 300 nm, notamment entre 50 et 100 nm. On comprend ici le terme « diamètre » au sens large, en assimilant ces protubérances, creux à des demi-sphères pleines (protubérances) ou vides (creux). Il va de soi que c'est une taille moyennée, et que l'on inclut des 30 protubérances/creux de forme plus aléatoire, plus allongée par exemple.

Ces protubérances et/ou creux peuvent aussi présenter une hauteur (pour les protubérances) ou une profondeur (pour les creux) comprise entre 5 et 100 nm, notamment entre 10 et 50 nm. C'est là une indication de la valeur maximale pour chaque protubérance/creux dont on veut évaluer la taille.

Une façon de mesurer ces dimensions consiste à faire les mesures basées sur des photos prises par microscopie à effet de balayage (dont l'abréviation est M.E.B.).

Ces photos permettent aussi d'évaluer la répartition de ces creux/protubérances par unité de surface au substrat. On peut ainsi avoir un nombre de protubérances/creux pour ce premier revêtement évalué entre 5 et 300 par μm^2 de substrat recouvert, notamment entre 20 et 200 par μm^2 .

Une façon de mesurer ces protubérances/creux qui exacerbent l'hydrophilie consiste à faire des mesures de rugosité rms exprimée en nm. On peut ainsi avoir une rugosité rms pour ce premier revêtement comprise entre 4 et 12 nm, notamment entre 5 et 10 nm, plus particulièrement entre 6 et 9 nm.

Le second revêtement, celui à propriétés photocatalytiques, est de préférence mince, c'est à dire d'une épaisseur d'au plus 10 nm, notamment d'au plus 8 ou 5 ou 3 nm d'épaisseur dans les zones où il recouvre effectivement le premier revêtement. En fait, il peut être si mince qu'on tend à atteindre les limites de détection des appareils habituellement utilisés pour évaluer des épaisseurs de couches interférentielles. Comme évoqué plus haut, le terme revêtement est à prendre dans son sens le plus large dans la mesure où ce revêtement peut être discontinu, sous forme d'ilots au moins en partie disjoints, ou tellement poreux qu'on peut le considérer comme discontinu. C'est justement ce point qui est surprenant dans l'invention, qu'un tel revêtement apporte, malgré son caractère très « tenu », une fonctionnalité certaine.

On peut, peut-être plus justement, quantifier sa présence non pas tant par une valeur d'épaisseur que par une valeur de quantité de matière déposée par unité de surface de substrat (on prend ainsi en compte l'éventuelle discontinuité du revêtement). Dans ce cas-là, on peut chiffrer cette quantité avantageusement à une valeur d'au plus 10 microgrammes par cm^2 , notamment d'au plus 5 ou 3 microgrammes par cm^2 . On est de préférence dans une gamme aux environs de 0.5 à 3 microgrammes par cm^2 , soit des quantités effectivement très faibles (à comparer à la quantité de matière par cm^2 apportée par exemple par un premier revêtement hydrophile à base de SiOC d'une cinquantaine de nanomètres, qui est déjà d'environ 10 microgrammes par cm^2 de substrat pour un matériau SiOC pourtant moins dense que le TiO_2 massif.).

Avantageusement, ce second revêtement va donc être capable de laisser

« respirer » le premier revêtement, de lui laisser au moins une partie de l'activité anti-salissures liée à son caractère hydrophile qu'il aurait en son absence.

Le second revêtement est de préférence déposé par sol-gel, pyrolyse du 5 type CVD ou par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique.

Industriellement, la fabrication la plus intéressante de ce double revêtement consiste à déposer le premier puis le second revêtement par pyrolyse en phase gazeuse, sur un ruban de verre float par exemple, en continu, quand on s'intéresse à des substrats de verre.

10 Avantageusement, le second revêtement est essentiellement à base d'oxyde de titane éventuellement dopé, comprenant des grains ou cristallites de diamètre compris entre 0,5 et 100 nm, notamment entre 2 et 20 nm. Là encore, « diamètre » est à prendre au sens large, il s'agit plus d'une évaluation de la taille de la cristallite. La forme du grain peut se rapprocher d'une sphère ou 15 d'une forme allongée du type grain de riz ou d'une forme complètement aléatoire. Ces grains/cristallites peuvent être au moins partiellement jointifs. Ils peuvent aussi présenter une cohésion par de l'oxyde amorphe qui vient incorporer/lier ces grains cristallisés.

De préférence, le rapport du diamètre des protubérances de la surface 20 extérieure du premier revêtement (hydrophile) sur celui des grains ou cristallites du second revêtement (photocatalytique) est d'au moins 2, notamment d'au moins 4, 5 ou même d'au moins 10.

Avantageusement, le second revêtement va « suivre » la rugosité du premier, si rugosité il y a et même parfois l'exacerber. Ainsi la rugosité de 25 surface rms en nm du substrat revêtu du premier revêtement hydrophile et du second revêtement photocatalytique, sera comprise entre 4 et 15 nm, notamment entre 5 et 12 nm, plus particulièrement entre 7 et 10 nm.

En reprenant un mode de réalisation décrit plus haut où la surface extérieure du premier revêtement est munie de creux/protubérances et où le 30 second revêtement comprend des grains/cristallites, ces grains/cristallites peuvent être disposés entre ces creux/protubérances, et recouvrir éventuellement, au moins en partie, ces creux/protubérances.

Avantageusement, le substrat transparent notamment en verre du type vitrage, qui est muni du double revêtement selon l'invention, présente une

réflexion lumineuse R_L côté revêtement(s) d'au plus 12%, notamment d'au plus 11% selon l'illuminant D₆₅. On a ainsi affaire à un revêtement très peu réfléchissant, qui ne pénalise donc pas le substrat optiquement, qui reste assez « neutre » optiquement. Sa colorimètre en réflexion peut être très peu intense, 5 et dans des couleurs neutres, peu (quasiment pas) perceptibles à l'œil et de préférence dans les bleus-verts. Cette colorimétrie peut par exemple être quantifiée par des valeurs de a* et b* dans le système de colorimètre (L, a*, b*) : de préférence, b* est le signe négatif. De préférence b* et a* sont négatifs. En valeurs absolues, a* et b* sont de préférence inférieurs à 5 ou 4 ou 3 .

10 Avantageusement, l'ensemble des premier et second revêtements présente une activité photocatalytique caractérisée par une vitesse de dégradation de l'acide palmitique d'au moins 5 nm/h, notamment d'au moins 10 nm/h sous exposition à un rayonnement approprié, notamment à des ultra-violet. Les conditions du test mesurant cette vitesse de dégradation seront 15 détaillées lors de la description ultérieure des exemples.

Avantageusement encore, l'ensemble des deux revêtements présente une hydrophilie caractérisée par un angle de contact à l'eau d'au plus 10 ou 5°, avec ou sans exposition à un rayonnement dans les ultra-violets ou le visible.

L'invention a aussi pour objet l'application des substrats selon l'invention, 20 notamment ceux qui sont essentiellement transparents, à la fabrication de vitrages « auto-nettoyants », qui puissent être à la fois anti-salissures, anti-buée et anti-condensation. Il peut s'agir de vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, de vitrages pour véhicule du type pare-brise, lunette arrière, toit auto, vitres latérales, rétroviseurs. Il peut aussi s'agir de vitrages pour les trains, les 25 avions, les bateaux. Il peut aussi s'agir de vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, des verres de vitrines, de serre, ou encore des vitrages utilisés dans l'ameublement intérieur, dans le mobilier urbain. Il peut aussi s'agir de vitrages utilisés comme écrans d'affichage du type écran de télévision, d'ordinateur, de téléphone. Ce type de revêtement peut aussi être appliqué à des vitrages 30 électro-commandables, comme des vitrages chauffants à fils ou à couche, des vitrages électrochromes, des vitrages à film à cristaux liquides, de vitrages électroluminescents, des vitrages photovoltaïques.

Le substrat selon l'invention, outre son application en tant que vitrage, peut être en tout matériau architectural utilisable pour fabriquer cloisons,

façades, toitures, sols, en intérieur ou en extérieur (métal, bois, pierre, ciment, béton, terre cuite, céramique, enduit de façade...)

Le substrat, s'il est plutôt à base de matériau fibreux minéral (verre, roche, silice...), peut servir comme matériau de filtration, ou encore servir à faire des faux plafonds, dont le nettoyage est malcommode.

L'invention sera décrite ci-après à l'aide d'exemples non limitatifs et des figures 1 à 3. L'ensemble des figures sont des clichés pris au MEB des exemples. Dans tous les exemples, le substrat 1 est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur (type de verre commercialisé par Saint-Gobain Glass France sous la dénomination SGG Planilux).

Exemple 1

Cet exemple concerne le dépôt, sur le verre 1 sous forme encore d'un ruban de verre float, d'un premier revêtement 2 à base d'oxycarbure de silicium noté par commodité SiOC (sans préjuger du taux réel d'oxygène et de carbone dans le revêtement). Ce revêtement 2 est déposé par CVD à partir de précurseurs de Si en particulier à partir d'un mélange de SiH₄ et d'éthylène en dilution dans de l'azote, à l'aide d'une buse disposée au-dessus et transversalement au ruban de verre float 1 d'une ligne de production de verre plat, dans l'enceinte float, quand le verre est encore à une température d'environ 600 à 700°C. Le revêtement obtenu a une épaisseur d'environ 50 nm et un indice de réfraction d'environ 1.55 .Toujours sur la ligne float dans l'enceinte float et à la même température de verre, on dépose, à l'aide d'une seconde buse, le revêtement 3 à base d'oxyde de titane, à partir d'isopropylate de titane en dilution dans de l'azote. Ce revêtement est très mince, vraisemblablement « non couvrant » vis-à-vis du revêtement sous-jacent. On évalue son épaisseur à moins de 5 nm, correspondant à une quantité de TiO₂ de l'ordre de 1 microgramme par cm² de substrat. Les photos des figures 1a,1b et 1c se rapportent à cet exemple 1, une fois le ruban de verre découpé hors ligne float : on y voit à deux échelles différentes, en vue de dessus et de façon oblique pour la figure 1c, le revêtement 2 qui est semé de protubérances 4 pseudo circulaires selon le plan de coupe, et d'un diamètre d'environ 30 à 70 nm. On voit aussi des traces du revêtement 3, sous forme de grains 5 de taille beaucoup plus petite que les protubérances 4. Ces grains sont disposés entre les protubérances 4 et peut-être aussi au moins aussi sur ces protubérances, mais

cela est difficile à affirmer au vu de ces seuls clichés. Ces grains ont une taille de l'ordre de 2 à 10 nm.

Le verre 1 a été ensuite soumis à deux séries de test, l'un en vieillissement naturel, l'autre en vieillissement accéléré :

5 - Vieillissement naturel :

Le verre 1 muni du double revêtement a été exposé en extérieur pendant 6 mois à l'aéroport Charles de Gaulle en région parisienne, de façon inclinée et en contact direct avec la pluie et le soleil. L'environnement d'un aéroport est en effet un bon environnement de test, car il s'agit d'une atmosphère fortement polluée, avec notamment des taux d'hydrocarbures dans l'air plus élevés qu'ailleurs. Il a été constaté qu'au bout de 6 mois, le verre restait d'un aspect propre et mouillant : le verre traité selon l'invention a donc de réelles capacités d'« auto-nettoyage », même dans les conditions climatiques ni très ensoleillées ni très pluvieuses que l'on rencontre en région parisienne. Il est capable de se débarrasser donc de salissures organiques, même avec un revêtement 3 photocatalytique très mince voire discontinu. Et en plus, il reste hydrophile Par comparaison, le verre sans revêtement, de type SGGPlanilux non traité, soumis exactement aux mêmes conditions climatiques, perd dès 15 jours d'exposition son caractère mouillant, avec des traces visibles de gouttelettes et de poussières.

- Vieillissement accéléré :

On mesure tout d'abord l'activité photocatalytique du verre traité selon l'exemple 1 avec le test dit test à l'acide palmitique. Ce test consiste à déposer sur 15 cm² de la surface du verre traité, par spray, une solution d'acide palmitique (8 grammes d'acide pour 1 l de chloroforme), avec une distance verre/spray de 20 cm, sur substrat vertical, et 3 à 4 passages successifs. Ensuite, on pèse le verre pour évaluer l'épaisseur d'acide palmitique déposée en nanomètres (en ayant pesé l'échantillon de verre avant dépôt de l'acide palmitique). Le verre est ensuite exposé à des UVA d'intensité environ 30W/m². L'activité photocatalytique est ensuite calculée en vitesse de disparition de l'acide palmitique v (en nm/h) , qui est définie de la façon suivante :

$$V(\text{nm}/\text{h}) = (\text{épaisseur d'acide palmitique (nm)}) / (2 \times T^{1/2} (\text{disparition (h)})$$

La valeur v pour la surface traitée du verre traité est initialement d'environ 10 nm/h. Son angle de contact à l'eau est de 5 : cette surface est

donc bien fortement hydrophile et également photocatalytique.

- Test en climat variable

Ce test est effectué selon la norme NF P 78 451. Il s'agit de faire subir au verre 4 cycles par 24 heures, avec des paliers de 2 heures à 55°C en humidité relative 95%, puis 1 heure à -15°C, avec des transitions d'1heure 30. L'angle de contact à l'eau est mesuré tous les 10 jours de la façon suivante : on fait subir au verre une exposition de 20 minutes à des UV puis on stocke le verre au noir pendant 72 heures . On fait ensuite la mesure, qui est une moyenne de trois mesures sur trois gouttes différentes.

Au bout de 10 jours de test, l'angle de contact à l'eau, qui était de 5° initialement, augmente jusqu'à 10°. Puis, à 20 jours, l'angle de contact à l'eau redescend à 5°. Cette valeur de 5° reste ensuite à peu près constante jusqu'à 55 jours. Ces mesures prouvent donc bien que l'hydrophilie du verre traité se conserve bien dans le temps, hydrophilie qui est probablement la conjonction de l'hydrophilie du premier et du second revêtement.

- Test de haute humidité

Ce test est effectué selon la norme EN 1096-2. Il s'agit de faire subir au verre une température de 40°C dans une enceinte saturée d'humidité, avec une humidité relative supérieure à 95%, avec ruissellement d'eau d'une conductivité inférieure à 30 µS et d'un pH supérieur à 5 sur la face traitée du verre. On expose ensuite le verre traité ayant subi ce test 10 et 20 jours à des UV, puis on le stocke 72 heures dans le noir comme dans le test précédent. La mesure d'angle de contact à l'eau est également une moyenne de trois mesures. Au bout de 10 jours , l'angle de contact à l'eau est de 10°, et au bout de 20 jours il est redescendu à 5°.

- Test de brouillard salin neutre

Ce test est effectué selon la norme EN 1036. Il s'agit de placer le verre dans une enceinte à 35°C, avec une pulvérisation fine de saumure chaude à 35°C et neutre (5% NaCl dans de l'eau), la surface traitée étant exposée à ce brouillard. L'angle de contact à l'eau de la surface traitée est à nouveau mesuré dans les mêmes conditions que les deux tests précédents. L'angle de contact reste à 5° pendant 55 jours.

Exemple 2

Cet exemple est similaire à l'exemple 1, mais le revêtement 3 est plus

« épais », par projection d'une quantité supérieure de précurseur d'oxyde de titane : dans le cas de l'exemple 2, la quantité de TiO₂ déposée sur le revêtement 2 est d'environ 2.3 microgrammes par cm² de substrat. Les photos MEB des figures 2a, 2b et 2c montent la surface traitée en vue de dessus et de façon oblique à deux échelles différentes : on retrouve une structure proche de celle de l'exemple 1. L'activité photocatalytique initiale de la surface traitée est de 20 nm/h, et son angle de contact à l'eau initial est de 5°. Après 15 jours de test de climat variable, l'angle de contact à l'eau est de 10°. Il est encore de 18° après 15 jours de test en haute humidité (mêmes conditions qu'à l'exemple 1). Tout se passe comme si la présence en quantité plus importante du TiO₂ photocatalytique augmentait d'un facteur 2 l'activité photocatalytique du revêtement, mais serait une raison (non encore expliquée) pour laquelle l'hydrophilie diminuerait un peu après vieillissement climatique accéléré. Il est à noter cependant que l'on est toujours en présence d'un revêtement hydrophile au sens commun du terme avec un angle de contact à l'eau d'au plus 20°, après les tests subis.

A titre de comparaison, la figure 3 montre une photo MEB en vue de dessus d'un verre revêtu seulement du revêtement 2 en SiOC : on peut voir toujours les protubérances, mais on ne voit plus les grains de TiO₂ disposés entre ces protubérances.

REVENDICATIONS

1. Substrat essentiellement transparent (1), notamment à base de verre ou de polymère(s) ou substrat céramique ou substrat vitro-céramique ou substrat en matériau architectural du type enduit de façade, dalles ou pavé de béton, béton architectonique, tuile, matériau à composition cimentaire, terre cuite, ardoise, pierre, surface métallique, ou substrat fibreux à base verrière du type laine minérale d'isolation ou fils de verre de renforcement caractérisé en ce qu'il est muni sur une partie au moins de sa surface d'un premier revêtement (2) comportant une couche ou plusieurs couches empilées à base de dérivé au moins partiellement oxydé du silicium choisi parmi le dioxyde de silicium, des oxydes de silicium sous-stoechiométriques, l'oxycarbure, l'oxynitride ou l'oxycarbonitrure de silicium, ledit premier revêtement (2) présentant un caractère hydrophile et étant surmonté d'un second revêtement (3) à propriétés photocatalytiques comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, ledit second revêtement (3) présentant une structure discontinue/perméable.

2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit substrat est essentiellement transparent, plan ou courbé, du type vitrage imprimé ou non .

3. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'indice de réfraction du premier revêtement (2) est compris entre 1,45 et 1,80, notamment 1,50 et 1,75, de préférence 1,55 à 1,68.

4. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) est déposé par sol-gel ou par pyrolyse, notamment pyrolyse en phase vapeur CVD ou par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique.

5. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) a une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment comprise entre 10 et 200 nm, de préférence entre 30 et 120 nm.

6. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) est rugueux et présente une surface extérieure avec des protubérances et/ou des creux de taille nanométrique.

7. Substrat (1) selon la revendication 6, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) a une surface extérieure présentant des protubérances dont au moins une partie ne sont pas jointives.

8. Substrat (1) selon la revendication 6 ou la revendication 7,
5 caractérisé en ce que le premier revêtement (2) présente en surface extérieure des protubérances et/ou des creux de diamètre compris entre 5 et 300 nm, notamment entre 50 et 100 nm.

9. Substrat (1) selon la revendication 6 à 8, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) présente en surface extérieure des protubérances et/ou
10 des creux de hauteur/profondeur comprise entre 5 et 100 nm, notamment entre 10 et 50 nm.

10. Substrat (1) selon la revendication 6 à 9, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) présente une surface extérieure comprenant entre 5 et 300 protubérances, notamment entre 20 et 200 protubérances par μm^2 de substrat.
15

11. Substrat (1) selon la revendication 6 à 10, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) présente une rugosité rms comprise entre 4 et 12 nm, notamment entre 5 et 10 nm et en particulier entre 6 et 9 nm.

12. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes,
20 caractérisé en ce que le second revêtement (3) a une épaisseur d'au plus 10 nm, notamment d'au plus 8 ou 5 ou 3 nm dans les zones de recouvrement du premier revêtement (2).

13. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes,
25 caractérisé en ce que le second revêtement (3) est essentiellement à base d'oxyde de titane éventuellement dopé et comprenant des grains ou cristallites de diamètre compris entre 0,5 et 100 nm, notamment entre 2 et 20 nm.

14. Substrat (1) selon la revendication 6 et la revendication 13,
caractérisé en ce que le second revêtement (3) est essentiellement à base
d'oxyde de titane éventuellement dopé et comprenant des grains ou cristallites
30 de diamètre premier revêtement (2) sur le diamètre des grains ou cristallites du second revêtement (3) est d'au moins 2, notamment d'au moins 4, 5 ou 10.

15. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que le substrat muni des premier (2) et second (3)
revêtements présente une rugosité rms comprise entre 4 et 15 nm, notamment

entre 5 et 12 nm et plus particulièrement entre 7 et 10 nm.

16. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second revêtement (3) suit la rugosité du premier revêtement (2)

5 17. Substrat selon la revendication 7 et la revendication 13, caractérisé en ce que les grains/cristallites du second revêtement (3) sont disposés entre les creux/protubérances de la surface extérieure du premier revêtement (2) et recouvrent éventuellement au moins partiellement lesdits creux/protubérances.

10 18. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second revêtement (3) correspond à une quantité de matière d'au plus 10 microgrammes par cm² de substrat, notamment d'au plus 5 ou 3 microgrammes par cm² de substrat, de préférence d'environ 0,5 à 3 microgrammes par cm².

15 19. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second revêtement (3) est déposé par sol-gel, par pyrolyse, notamment en phase vapeur ou par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique.

20 20. Substrat verrier (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les premier et second revêtements sont déposés par pyrolyse en phase gazeuse, sur un ruban de verre float.

25 21. Substrat transparent (1) du type vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente, une fois muni des premier et second revêtements, une réflexion lumineuse côté revêtement RL d'au plus 12%, notamment d'au plus 11%, associée de préférence à des valeurs de a* et b* de -2<a*<0 et -5<b*<0 .

30 22. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ensemble des premiers et second revêtements (2, 3) présente une activité photocatalytique caractérisé par une vitesse de dégradation de l'acide palmitique d'au moins 5 nm/h, notamment d'au moins 10 nm/h.

23. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ensemble des premier et second revêtements (2, 3) présente une hydrophilie caractérisée par un angle de contact à l'eau d'au plus

20°, notamment d'au plus 10 ou 5° avec ou sans exposition à un rayonnement dans les ultra-violets et/ou dans le visible.

24. Application du substrat essentiellement transparent selon l'une des revendications précédentes, à la fabrication de vitrages « auto-nettoyants », 5 notamment anti-buée, anti-condensation et anti-salissures, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobiles, rétroviseurs, des vitrages pour trains, avions, bateaux, des vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrine, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, 10 des miroirs, des écrans de systèmes d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, des vitrages électrocommandables comme des vitrages électrochromes, à cristaux liquides, électroluminescents, des vitrages photovoltaïques.

25. Application du substrat en matériau architectural selon l'une des 15 revendications 1 à 23 à la fabrication de cloisons, façades, toitures, sols, en intérieur ou en extérieur.

26. Application du substrat à base de laine minérale d'isolation selon l'une des revendications 1 à 23 à la fabrication de faux-plafonds ou de matériaux de filtration.

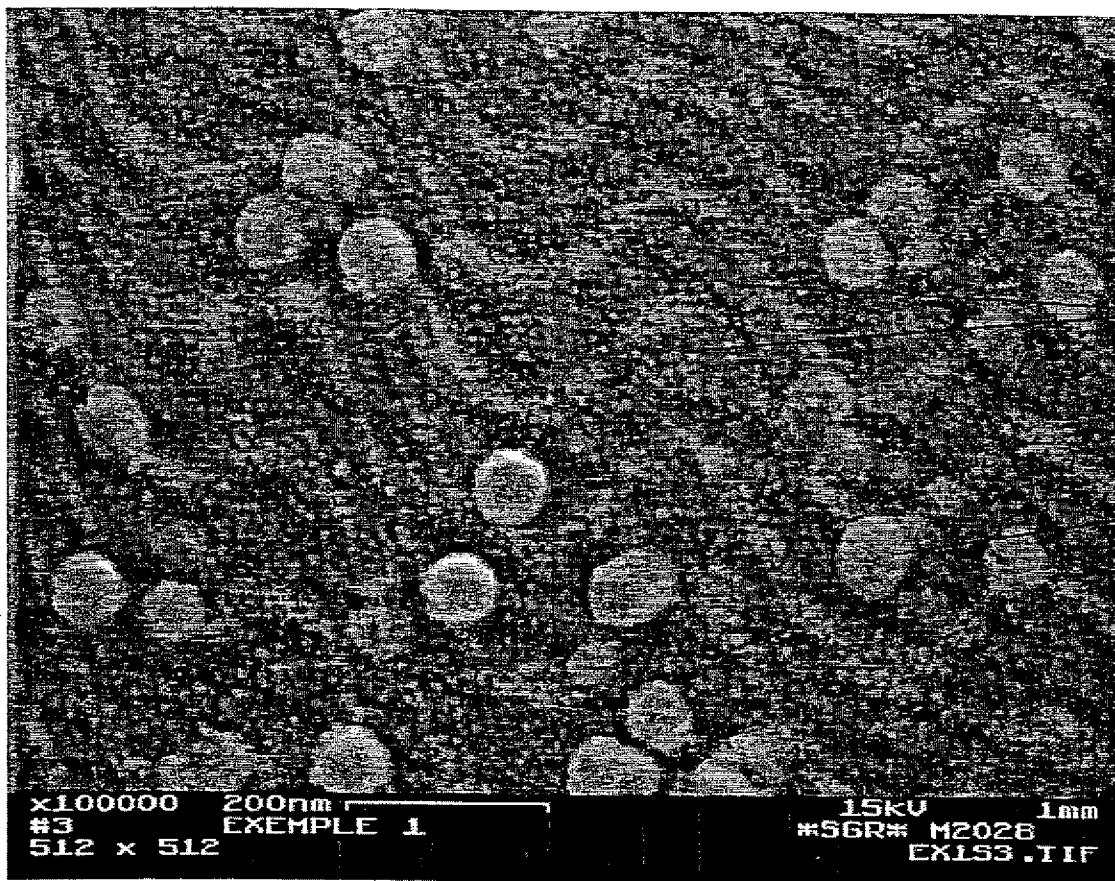


FIG. 1a

2 / 7

2838735

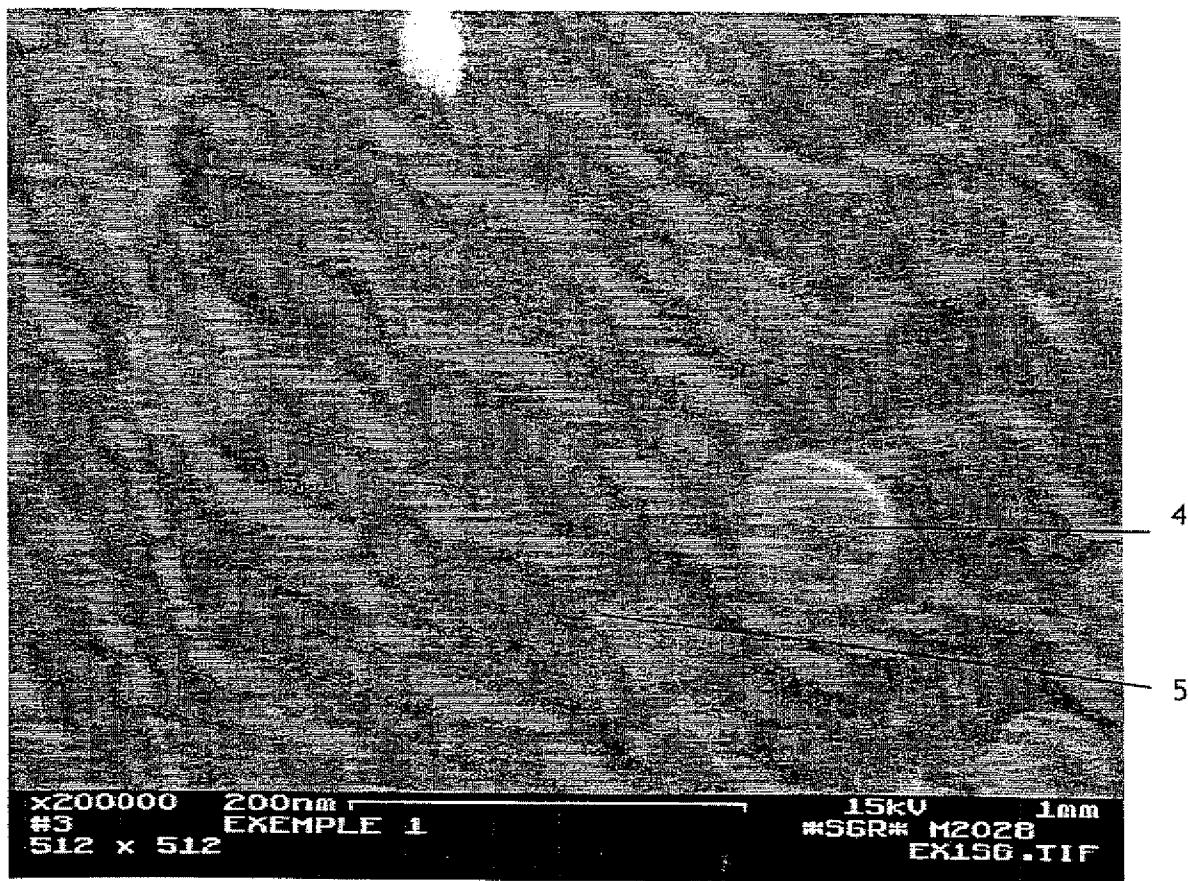


FIG. 1b

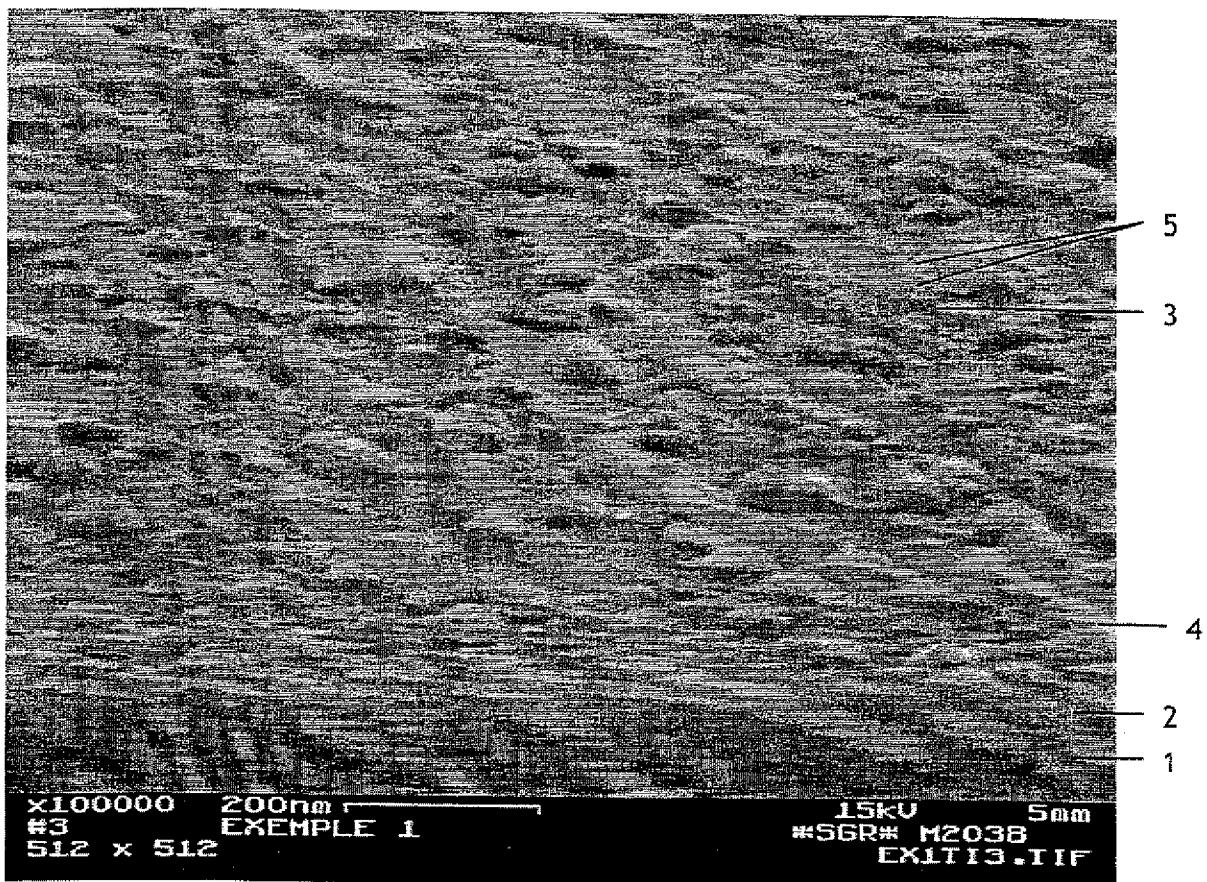


FIG. 1c

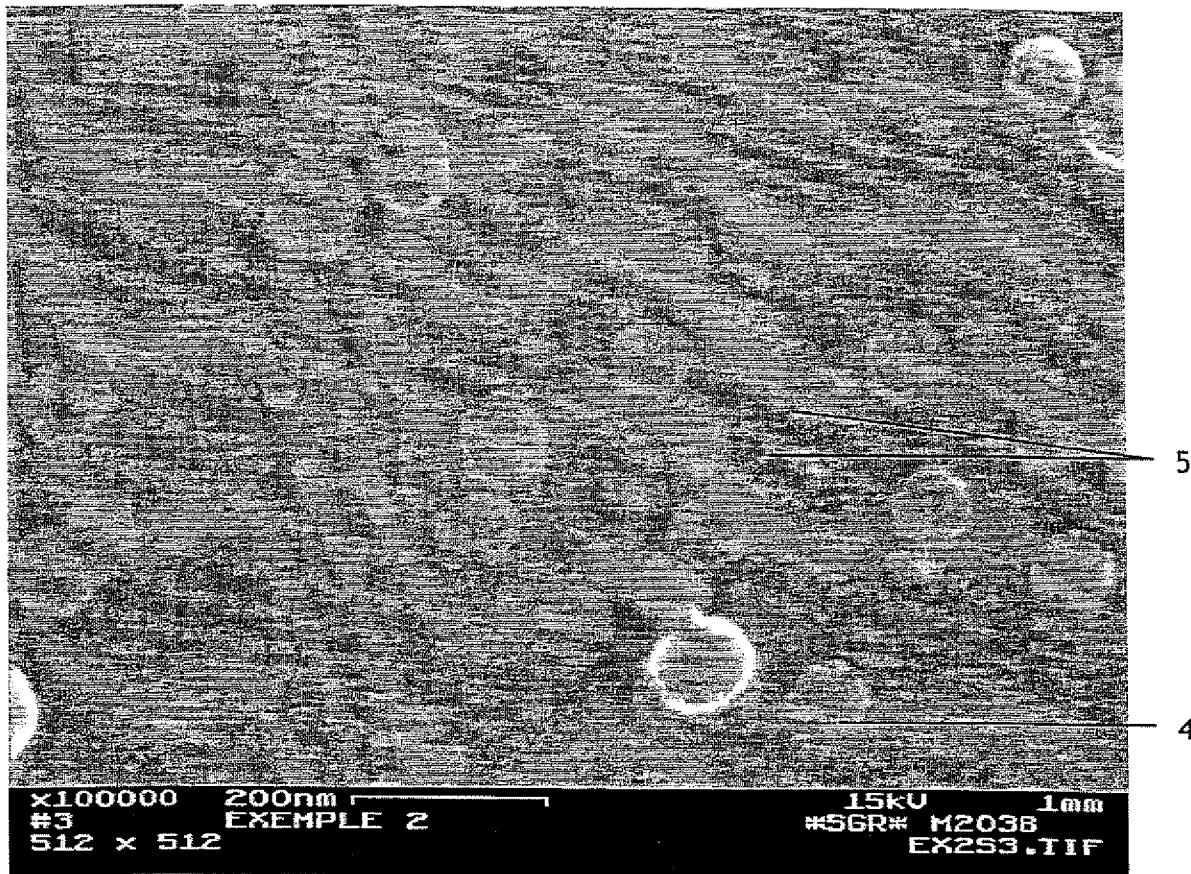


FIG. 2a

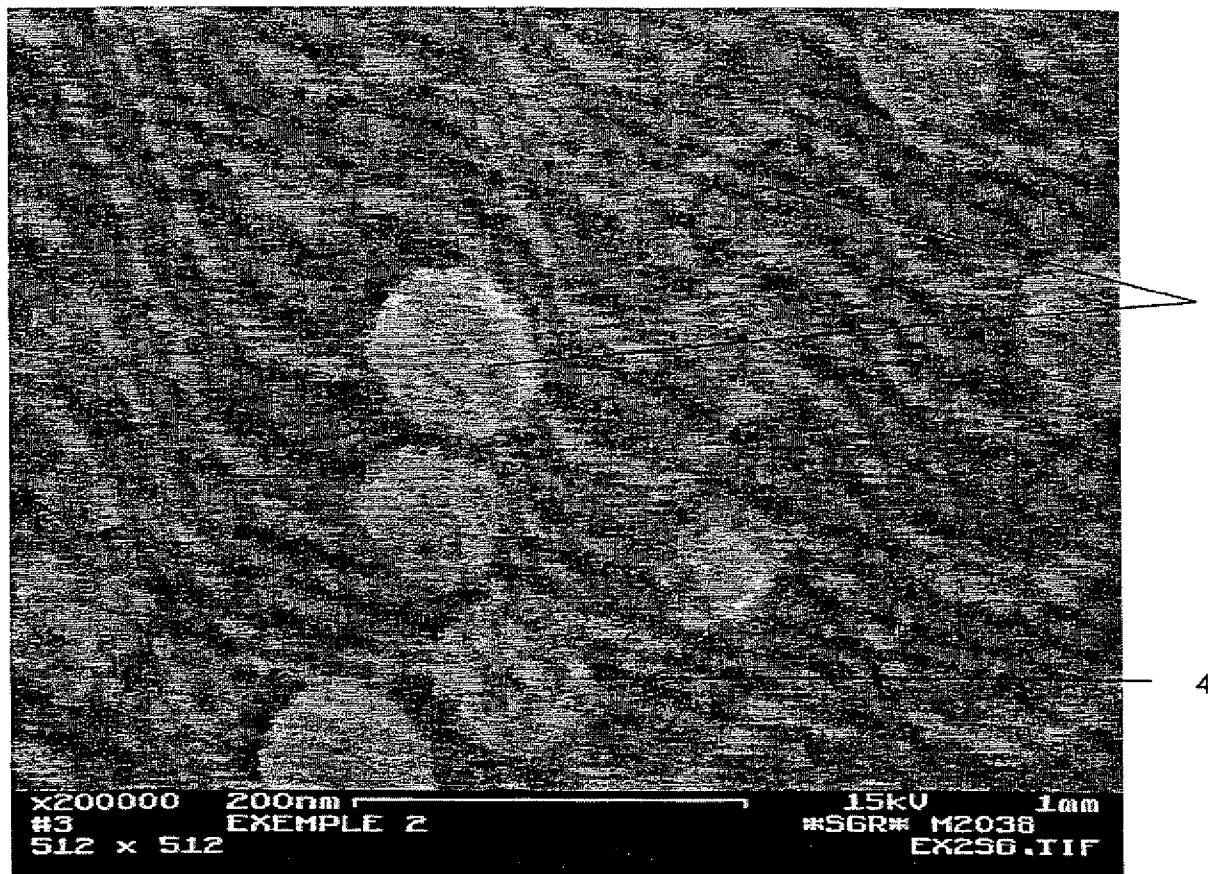


FIG. 2b

6 / 7

2838735

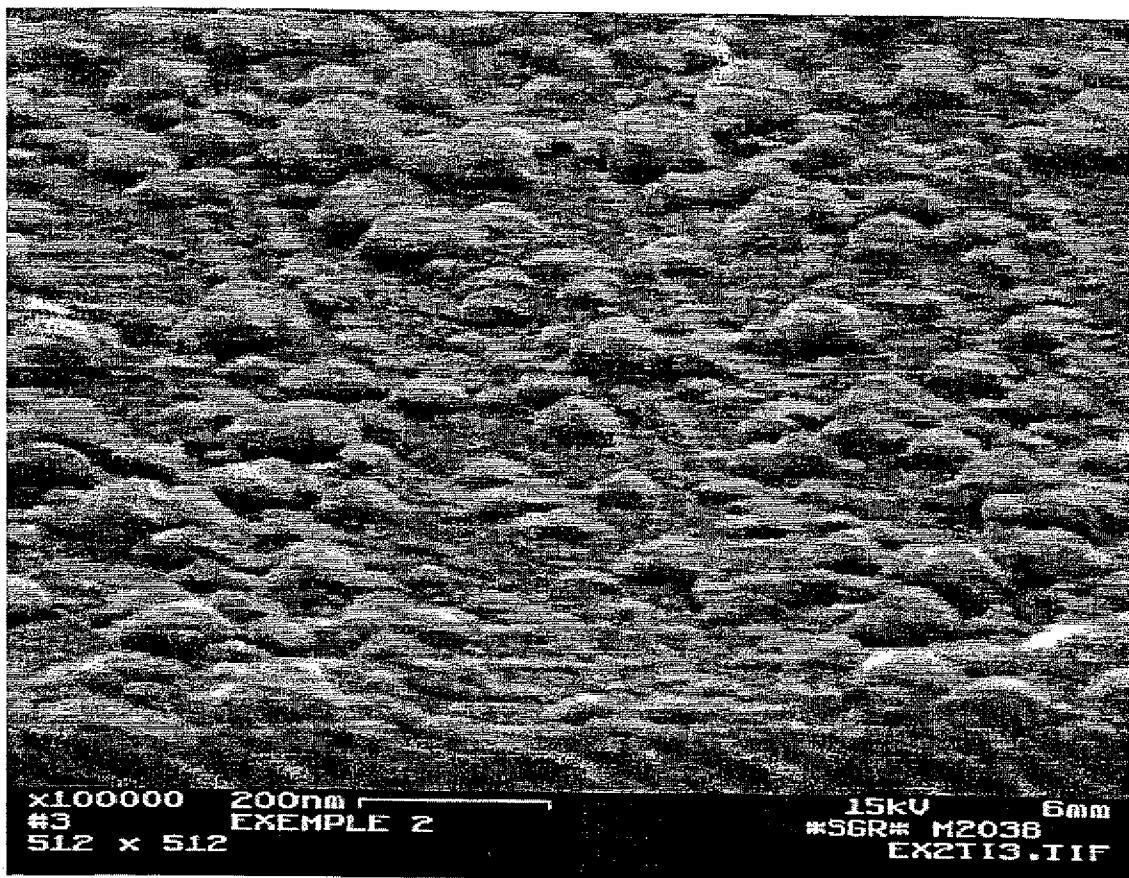


FIG. 2c

7 / 7

2838735

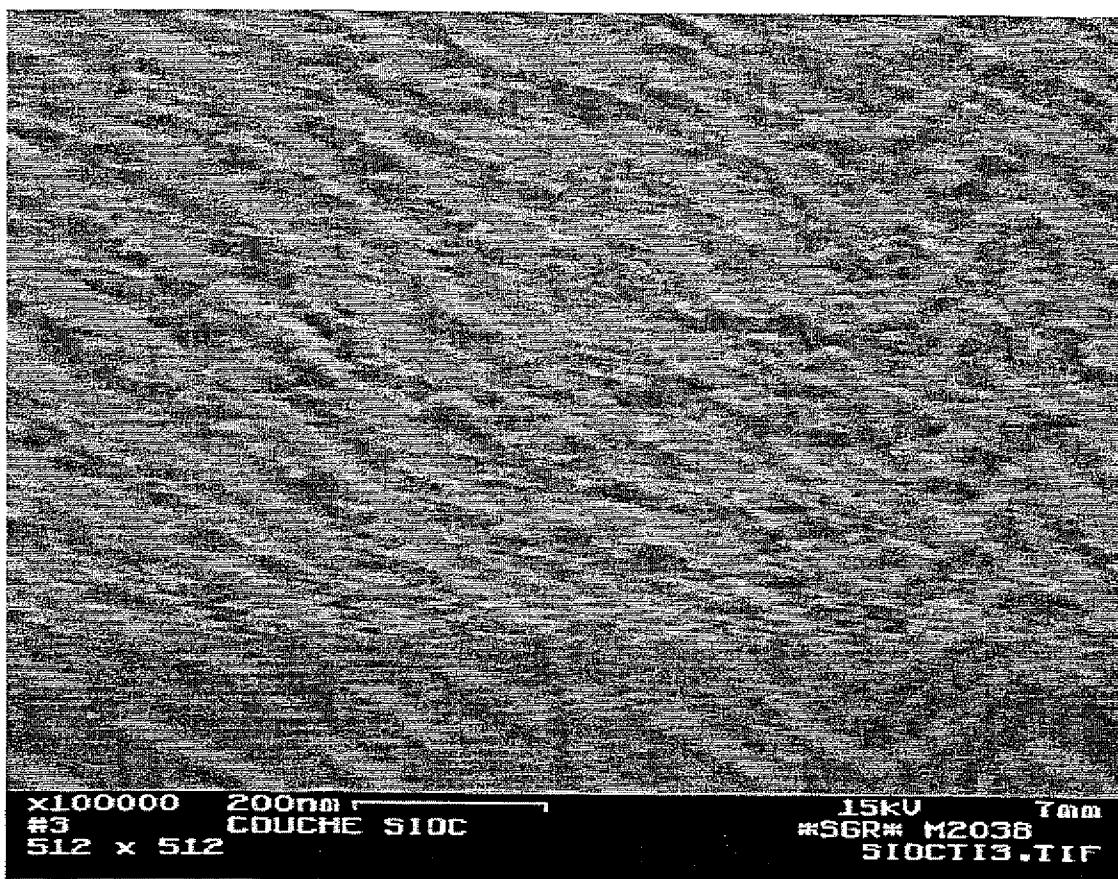


FIG. 3

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

 FA 618300
FR 0204774

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 132 133 A (NANPOUDRES TECHNOLOGIES) 12 septembre 2001 (2001-09-12) * alinéa '0029!; revendications * -----	1, 4, 5, 16, 19, 26	C03C17/34 B05D5/02 B05D5/00 B05D5/08 C04B41/50 C23C28/00 C23C30/00
A	EP 0 882 686 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 9 décembre 1998 (1998-12-09) * page 1, ligne 49 - page 7, ligne 40; revendications *	1-26	
A	WO 00 75087 A (HURST SIMON JAMES ; PILKINGTON PLC (GB); AMMERLAAN JOHANNES ANDREAS) 14 décembre 2000 (2000-12-14) * page 4, alinéa 5 - page 6, alinéa 2 *	1-26	
A	US 2001/030808 A1 (KOMATSU TORU ET AL) 18 octobre 2001 (2001-10-18) * revendications *	1-26	
D, A	WO 01 32578 A (SAINT GOBAIN GLASS FRANCE ; DURANDEAU ANNE (FR); SIMONET MICHEL (FR) 10 mai 2001 (2001-05-10) * revendications *	1-26	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C03C C04B
1		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		4 février 2003	Van Bommel, L
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0204774 FA 618300**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **04-02-2003**.

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1132133	A	12-09-2001	FR EP	2806006 A1 1132133 A1	14-09-2001 12-09-2001
EP 0882686	A	09-12-1998	JP EP US WO	10231146 A 0882686 A1 6379776 B1 9827021 A1	02-09-1998 09-12-1998 30-04-2002 25-06-1998
WO 0075087	A	14-12-2000	AU BR CN EP EP WO TR	5092400 A 0011382 A 1354732 T 1198431 A1 1254870 A2 0075087 A1 200103541 T2	28-12-2000 05-03-2002 19-06-2002 24-04-2002 06-11-2002 14-12-2000 21-06-2002
US 2001030808	A1	18-10-2001	JP EP	2000053449 A 0978494 A1	22-02-2000 09-02-2000
WO 0132578	A	10-05-2001	FR AU BR EP WO NO	2800731 A1 1285101 A 0015309 A 1230186 A1 0132578 A1 20022104 A	11-05-2001 14-05-2001 25-06-2002 14-08-2002 10-05-2001 02-05-2002





(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(22) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 198 58 933 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:
B 05 D 5/00
B 05 D 7/00
C 09 D 1/00

(21) Aktenzeichen: 198 58 933.6
(22) Anmeldetag: 8. 12. 1998
(43) Offenlegungstag: 15. 6. 2000

DE 198 58 933 A 1

(21) Anmelder:
Hartwig, Gerald, 15831 Mahlow, DE

(22) Erfinder:
gleich Anmelder

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 197 08 260 A1
DE 38 01 111 A1
EP 04 97 189 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Wasser-, staub- und schmutzabstossende Beschichtung

DE 198 58 933 A 1

Beschreibung

Es ist allgemein bekannt, daß es umweltschädigend, teuer und oft umständlich ist Fensterscheiben, Fassaden, Autos und sonstige Dinge ständig reinigen zu müssen.

Der im Patentanspruch 1 aufgeführten Erfindung liegt das Problem zugrunde, die fortwährende Verschmutzung von Fensterscheiben, Fassaden, Autos und anderen Dingen zu unterbinden und das ständige Reinigen solcher Dinge zu unterbinden.

Dieses Problem wird durch die im Patentanspruch 1 aufgeführten Merkmale gelöst.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß mit der Beschichtung versehene Dinge nicht mehr so oft gereinigt zu werden brauchen, das viele Flüssigkeiten wie Wasser, Zuckerlösung, Honig, Papierkleber auf Wasserbasis usw. die beschichtete Oberfläche nicht mehr benetzen können sondern einfach an ihr abrutschen. Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist es, dass sofern es sich um eine solche Beschichtung handelt, welche mit einer TiCl₄-SiF₄-Methan-Gemisch/Sauerstoff-Flamme hergestellt wurde, eventuell anhaftende Ruß und Schadstoffpartikel unter Einfluß der Sonne und Luftfeuchtigkeit durch das so in der Beschichtung enthaltene TiO₂ photokatalytisch zersetzt werden.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist in Patentanspruch 2 angegeben. Eine Weiterbildung nach Patentanspruch 2 ermöglicht es, die Beschichtung auf das Trägermaterial abzustimmen und so eine verbesserte Haftung zu erreichen.

Ein Ausführungsbeispiel ist im folgenden dargestellt:
Einem Gebläsebrenner wird Erdgas(Methan) mit einem Anteil von ca. 10% SiF₄ (Siliciumtetrauorid) und als Oxidationsmittel Sauerstoff zugeführt, so daß er mit kräftiger Flamme brennt. Nun wird die Flamme auf eine Ceran- oder Glasplatte gerichtet und so auf ihr hin und her geschwenkt, daß eine gleichmäßige dünne Beschichtung entsteht. Die so erhaltene beschichtete Platte wird langsam abgekühlt und zeigt fortan auf der beschichteten Fläche das für die Beschichtung typische wasserabweisende Verhalten.

Werden dem Erdgas neben SiF₄ auch noch 2-5% TiCl₄-Dampf zugesetzt, zeigt die Beschichtung auch schon beschriebene photokatalytische Verhalten.

Patentansprüche

1. Beschichtung für verschiedenste Gläser, Metalle, Kunststoffe und andere Materialien, welche sich nach der Beschichtung nicht mehr mit Wasser benetzen lassen sondern das Wasser abstoßen und nicht mehr verschmutzen können, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich nahezu alle hitzebeständigen Stoffe beschichten lassen, dadurch gekennzeichnet, dass sich die beschichteten Materialien nicht mehr mit Flüssigkeit benetzen lassen, dadurch gekennzeichnet, dass wenn es Schmutzpartikeln gelingen sollte anzuhafte, sie an der Oberfläche photokatalytisch zersetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine feste Bindung mit verschiedenen silikatischen Gläsern eingeht, welche die Beschichtung besonders haltbar macht, dadurch gekennzeichnet, dass mit der Beschichtung versehene Fensterscheiben nicht mehr gereinigt zu werden brauchen, da Wasser und darin gelöster "Kalk" und Schmutz wie Ruß nicht mehr anhaften können, bzw. photokatalytisch zersetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus Siliciumtetrauorid (SiF₄)

und/oder Titaniumtetrachlorid (TiCl₄) in einer Erdgas/Sauerstoff oder Methan/Sauerstoff oder einer anderen Kohlenwasserstoff/Oxidationsmittelflamme hergestellt wird und so auch mit Hilfe jener Flamme auf das zu beschichtende Material aufgetragen wird, des weiteren dadurch gekennzeichnet,

dass die Oberfläche der Beschichtung in der mikroskopischen Struktur eine extrem rauhe Oberfläche aufweist,

2. Beschichtung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung auch in zwei Schichten aufgetragen werden kann, z. B. erst eine Schicht die photokatalytisch wirkt z. B. TiCl₄-Methan-Gemisch/Oxidationsmittel-Flamme und anschließend eine SiF₄-Methan-Gemisch/Oxidationsmittel-Flamme.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 776 944

(21) N° d'enregistrement national :

98 04401

(51) Int Cl⁶ : B 01 J 21/08, B 01 J 35/00, B 01 D 39/00, 53/86,
C 02 F 1/72, A 61 L 9/01, 9/18, 9/20, A 01 N 25/34, 41/04 //
(B 01 J 21/08, 101:50, 101:90)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 03.04.98.

(71) Demandeur(s) : AHLSTROM PAPER GROUP
RESEARCH AND COMPETENCE CENTER Société
anonyme — FR.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.10.99 Bulletin 99/40.

(72) Inventeur(s) : GIRARD PIERRE, ESCAFFRE PAS-
CALE et DUSSAUD JOSEPH.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

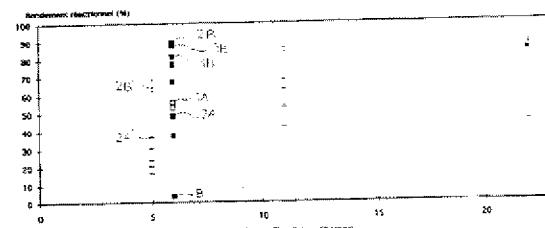
(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(74) Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

(54) COMPOSITION PHOTOCATALYTIQUE.

(57) Composition photocatalytique comprenant au moins
un agent photocatalyseur et au moins un liant inorganique,
caractérisée en ce que le liant inorganique comprend une
dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice (SiO_2).



FR 2 776 944 - A1



1
COMPOSITION PHOTOCATALYTIQUE.

L'invention concerne une nouvelle composition photocatalytique, son procédé de fabrication et son utilisation.

5

Elle se rapporte également à un média filtrant recouvert de cette composition photocatalytique, de même que son procédé de fabrication et son utilisation.

Dans la suite de la description et dans les revendications, par « agent 10 photocatalyseur », on désigne un agent apte à détruire les différents polluants organiques présents dans l'air ou dans l'eau et ce, par réaction photochimique provoquée par l'irradiation des rayons ultra-violet (UV). Cette réaction chimique est largement connue sous le terme de photocatalyse et mise en œuvre pour le traitement de l'air ou de l'eau.

15

Schématiquement, la réaction photocatalytique est initiée en activant un solide semi-conducteur par des rayonnements UV à une longueur d'onde inférieure à 380 nanomètres, provoquant des changements électroniques au sein du semi-conducteur et conduisant, en présence d'air ou d'eau, à la création de radicaux 20 oxygénés à la surface du semi-conducteur. Ces radicaux attaquent les composés organiques adsorbés sur le semi-conducteur, et, par succession de réactions chimiques impliquant l'oxygène de l'air ou de l'eau, dégradent les composés organiques jusqu'à ce que le carbone des chaînes carbonées soit complètement transformé en dioxyde de carbone (CO_2).

25

La réaction photocatalytique est susceptible de transformer par le processus ci-dessus décrit un grand nombre de polluants de l'air, et notamment les NO_x , NH_3 , H_2S , CO , O_3 , les alcènes en $\text{C}_2\text{-C}_4$ chlorés ou non, le chlorométhane, l'iso-octane, le benzène, le toluène, le xylène, l'isopropylbenzène, les alcools aliphatiques 30 saturés en $\text{C}_1\text{-C}_4$, le méthylmercaptopan, le chlorophénol, le nitrophénol, le méthyltertiobutyléther, le diméthoxyméthane, les aldéhydes en $\text{C}_1\text{-C}_4$, l'acétone, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide 2-méthylpropanoïque, le chlorure de dichloroacétyl, le diméthylformamide, le triméthylamine, l'acetonitrile, et la pyridine.

35

En pratique, on utilise en tant que solide semi-conducteur, c'est à dire en tant qu'agent photocatalyseur, du dioxyde de titane TiO_2 anatase lequel, activé par la lumière U.V., se trouve modifié électroniquement de sorte à conduire à la formation de radicaux hydroxyles OH^\cdot et d'oxygène O^\cdot aptes à attaquer les 5 composés organiques adsorbés sur le TiO_2 en le dégradant jusqu'à ce que le carbone organique soit complètement transformé en dioxyde de carbone.

Toutefois, il est possible de mettre en œuvre d'autres agents photocatalyseurs tels que par exemple, ceux choisis dans le groupe des oxydes métalliques, des 10 oxydes alcalino terreux, des oxydes d'actinide et des oxydes de terres rares.

Pour le traitement de l'air et des effluents liquides, il est nécessaire de fixer les compositions photocatalytiques au moyen d'agents liants sur des supports, notamment des supports fibreux ou des supports de fibres de verre. Dans la suite de 15 la description et dans les revendications, on désigne cette association « support-composition photocatalytique » par le terme « média filtrant ».

On a longtemps proposé en tant qu'agent liant, d'utiliser des molécules organiques du type acétate de polyvinyle, alcool polyvinyle....

20

On a rapidement constaté que cette mise en œuvre ne pouvait être satisfaisante dans la mesure où les chaînes carbonées du liant étaient également soumises au processus de photocatalyse donc dégradées, de sorte que la durée de vie de la composition s'en trouvait limitée.

25

Pour résoudre ce problème, on a proposé diverses techniques consistant à éliminer le carbone du liant par calcination, notamment la technique de fixation du catalyseur par « Previously Made Titanium Powder (PMTP) » ou encore « Chemical Vapor Deposition (CVD) », décrites notamment dans la revue 30 « CATALYSIS TODAY », vol ; 39 No 3page 221 et 222.

Toutefois, ce type de technique présente un certain nombre d'inconvénients, comme celui d'augmenter la durée et le coût de préparation de la composition. En outre et surtout, la calcination, effectuée à des températures de l'ordre de 1700°C, 35 entraîne la formation de poudre qui rend la composition difficile à utiliser.

Pour résoudre ce problème, on a proposé dans le document FR-A-2 749 777, de remplacer le liant organique par un liant inorganique consistant en un polymère inorganique aluminosilicate de type imogolite.

5 La composition photocatalytique décrite dans ce document se présente sous forme d'un gel d'aluminosilicate auquel on ajoute une solution colloïdale d'agent photocatalyseur. Le temps de préparation du gel d'aluminosilicate est de l'ordre de plusieurs jours et nécessite une multitude d'étapes relativement compliquées. On obtient un gel thixotropique transparent au rayonnement solaire, nécessitant d'être
10 fluidifié par agitation pour permettre une enduction régulière sur un support.

Plus précisément, pour fabriquer un média filtrant, le gel obtenu est appliqué sur un support puis séché selon une technique non précisée. Les différents essais montrent qu'on obtient une destruction des polluants de l'ordre de seulement 12 ou
15 26% en fonction de la source lumineuse mise en œuvre (voir exemple 3), ce qui reste insuffisant.

L'un des problèmes que se propose de résoudre l'invention est celui de fournir une composition photocatalytique à base de liant inorganique susceptible
20 d'améliorer la capacité d'adsorption et l'efficacité photocatalytique, c'est à dire le rendement de l'agent photocatalyseur.

Un autre objectif de l'invention est de proposer une composition photocatalytique simple à fabriquer à partir de constituants disponibles
25 commercialement.

L'invention a également pour but de proposer un média filtrant dont le procédé de fabrication est facile à mettre en œuvre.

30 Pour ce faire, l'invention propose une composition photocatalytique comprenant au moins un agent photocatalyseur et un agent liant inorganique, caractérisée en ce que l'agent liant inorganique comprend une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice (SiO_2).

35 Par « dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice (SiO_2) », on désigne une dispersion de particules de silice amorphe, de surface spécifique élevée

chargée négativement dans de l'eau. En pratique, la surface spécifique des particules de silice est supérieure à $80 \text{ m}^2/\text{g}$, avantageusement $100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour une granulométrie des particules comprise entre 25 et 30 nanomètres. De même, elle est supérieure à $300 \text{ m}^2/\text{g}$, avantageusement $350 \text{ m}^2/\text{g}$ pour une granulométrie des particules comprise entre 4 et 6 nanomètres. Les particules de silice présentent à leur surface des groupes SiOH et des ions OH qui forment une double couche électrique conférant ainsi auxdites particules des propriétés autoliantes. Plus précisément, les particules de silice sont aptes à se lier entre elles après avoir enrobé les particules d'agents photocatalyseurs.

10

Il est apparu de façon tout à fait surprenante que l'utilisation d'une dispersion colloïdale aqueuse de SiO_2 du type de celle décrite ci-avant permet d'améliorer fortement le taux d'adsorption des substances polluantes sur l'agent photocatalyseur ainsi que le rendement de la photocatalyse, ceci étant probablement dû aux propriétés autoliantes des particules de SiO_2 .

Selon une première caractéristique de l'invention, les particules de SiO_2 représentent de 20 à 50 % en poids de la dispersion aqueuse colloïdale, avantageusement 48 % en poids.

20

Pour une concentration inférieure à 20 %, l'agent photocatalyseur est moins résistant aux frottements et se transforme en poudre.

Pour une concentration supérieure à 50 %, l'agent photocatalyseur perd de 25 son activité.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les particules de dioxyde de silice formant la dispersion aqueuse ont un diamètre compris entre 10 et 50 nanomètres, avantageusement entre 20 et 30 nanomètres.

30

Avantageusement, on utilise en tant qu'agent photocatalyseur, le dioxyde de titane (TiO_2) anatase seul.

Toutefois, l'agent photocatalyseur peut également résulter d'un mélange de 35 plusieurs agents tels que TiO_2 , oxyde de cérium etc...

Pour améliorer l'efficacité photocatalytique, les particules de dioxyde de titane (TiO_2) ont un diamètre compris entre 10 et 30 nanomètres.

De même, pour obtenir une efficacité d'adsorption optimale, la composition photocatalytique comprend de 10 à 60 parties (en sec) de la dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice, le complément à 100 parties étant constitué de TiO_2 anatase.

Avantageusement, la composition photocatalytique comprend 50 parties de la dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice et 50 parties de dioxyde de titane anatase.

Selon une autre forme de réalisation de l'invention, afin d'empêcher le développement de micro-organismes et de moisissures nuisibles contenus dans l'air ambiant, la composition photocatalytique comprend en outre des zéolites modifiées avec des ions métalliques.

Par « zéolite », on désigne un groupe d'aluminosilicates naturels hydratés des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

20

En pratique, les ions métalliques sont choisis dans le groupe comprenant l'argent, le cuivre et le zinc et sont utilisés à raison de 1 à 3%. Avantageusement, la zéolite est modifiée avec 1,5% d'ions argent.

25

On a en effet constaté que ce type de composition permettait d'accélérer la destruction des micro-organismes et des moisissures contenues dans l'air ambiant tout en détruisant les polluants organiques à l'origine de certaines odeurs, en combinant les propriétés des zéolites modifiées celles de la photocatalyse décrite ci-avant.

30

Selon une forme avantageuse de réalisation de l'invention, la composition photocatalytique est constituée de (en poids) :

- 30 à 50%, avantageusement 47% de SiO_2
- 30 à 50%, avantageusement 47% de TiO_2 , anatase
- 2 à 10% avantageusement 6% de zéolite à 2% d'argent

L'invention se rapporte également au procédé de fabrication de la composition photocatalytique selon lequel sous agitation, on introduit l'agent photocatalyseur et le cas échéant les zéolites modifiées avec des ions métalliques dans la suspension aqueuse colloïdale de silice jusqu'à obtention d'une suspension homogène pouvant se présenter sous la forme d'une peinture pouvant être appliquée directement sur un support.

L'invention concerne également un média filtrant. Comme déjà dit, par « média filtrant », on désigne l'association support - composition photocatalytique.

10 De façon connue, un média filtrant peut être composé d'un ou plusieurs supports traités.

Ainsi, la composition photocatalytique de l'invention peut être déposée sur au moins une des faces d'un support. On a en effet constaté que grâce à leurs propriétés autoliantes, les particules de SiO_2 non seulement se liaient entre elles tout en enrobant les particules de TiO_2 , mais se liaient également au support. En outre et surtout, on observe une forte augmentation du rendement de la photocatalyse, ceci étant probablement dû à la structure particulière des particules de SiO_2 , qui permet de conserver une porosité élevée et une forte surface spécifique de la couche après séchage.

Contrairement au dépôt d'une composition transparente au rayons UV décrite dans le document FR-A-2 749 777, le dépôt réalisé avec la composition de l'invention est opaque aux rayons UV tout en gardant une efficacité optimale,

25 propriété qui peut être mise en oeuvre dans des domaines d'application du type affiches, banderoles, papiers tentures.

Par ailleurs, on peut avoir recours à plusieurs types de supports tels que fibres de verre, support non tissé et ce, de façon non limitative.

30

Le support peut également être un support fibreux organique de type papier. On a en effet constaté que l'utilisation d'une dispersion colloïdale aqueuse de SiO_2 permettait d'enrober les fibres organiques du support, de sorte que ledit support ne soit pas soumis à la réaction de photocatalyse et donc détérioré au fil du temps.

35

L'utilisation de la dispersion colloïdale de SiO₂ sur ce type de support permet donc d'augmenter la durée de vie du média filtrant.

Selon une forme de réalisation avantageuse de l'invention, une seule face du support du média filtrant est enduite de la composition photocatalytique de l'invention, l'autre face étant enduite d'une seconde composition apte à détruire les odeurs comprenant un dérivé de l'acide undécylénique.

Avantageusement, le dérivé de l'acide undécylénique est l'undécylénate de sodium ou encore de méthyl ou d'éthyl, et ce de façon non limitative.

Afin de détruire les insectes de type acariens, ladite seconde composition comprend également du dioctyl sulfosuccinate.

On a en effet constaté que ce type de composition permettait de combiner et de potentialiser plusieurs actions différentes à savoir :

- celle du dérivé d'acide undécylénique qui assure la destruction des odeurs, notamment du type amines, dérivés soufrés etc...
- celle du dioctyl sulfosuccinate qui agit en détruisant la kératine des acariens.

En pratique, ladite seconde composition contient (en poids sec) :

- de 80 à 98%, avantageusement 96% d'undécylénate de sodium,
- de 2 à 20%, avantageusement 4% de dioctylsulfosuccinate

25

Dans une variante, outre un support enduit de la composition photocatalytique, le média filtrant comprend un préfiltre sous forme d'un support enduit d'une composition apte à détruire les odeurs et les insectes de type acariens comprenant un dérivé d'acide undécylénique et de dioctyl sulfosuccinate.

30

L'invention concerne également le procédé de fabrication d'un média filtrant comprenant un support sur lequel on enduit la composition photocatalytique de l'invention à raison de 5 à 30 g/m², avantageusement 20g/m² de TiO₂.

Pour une valeur inférieure à 5 g/m², la réaction de photocatalyse est réduite compte tenu de la trop faible épaisseur de la couche de la composition photocatalytique sur le support.

5 Pour une valeur supérieure à 30 g/m², on n'observe pas d'augmentation du rendement photocatalytique.

Dans la forme de réalisation selon laquelle le média filtrant présente une face de support ou un préfiltre enduite d'une composition à base d'acide undécylénique 10 et de sulfosuccinate, cette enduction est effectuée à raison de 2 g/m².

En outre, le procédé de fabrication du média filtrant de l'invention présente l'avantage de pouvoir être réalisé en continu, l'enduction pouvant être effectuée notamment par size press, ou tout autre procédé d'imprégnation ou d'enduction 15 traditionnelle, ce qui rend le procédé très simple par rapport à l'art antérieur.

Dans le cas de papiers tentures, la composition de l'invention peut se présenter sous forme d'une peinture à appliquer directement sur le support.

20 Ces médias filtrants peuvent donc utilisés pour le traitement et l'épuration de l'air, mais également pour le traitement d'effluents liquides.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation suivants à l'appui de la figure 1 annexée, laquelle représente le 25 rendement réactionnel de la composition photocatalytique, objet de l'invention.

Exemple 1

L'expérience suivante montre l'amélioration de la capacité d'adsorption et du rendement photocatalytique de la composition photocatalytique de l'invention par 30 comparaison avec un média filtrant de l'art antérieur.

Le test consiste à immerger un disque support enduit d'une composition photocatalytique dans une solution d'alcool isopropylique, puis de soumettre le disque à l'action des rayons ultra-violets de longueur d'onde inférieure à 380 35 nanomètres, pendant 90 minutes. Sous l'effet des rayons UV, une partie de l'alcool

isopropylique est transformée en acétone et révèle ainsi l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane.

Le disque est constitué d'un support fibreux enduit d'une composition 5 photocatalytique constituée de :

- 50 parties de liants
- 50 parties de TiO₂.

Les exemples 1, 2, 3, 4 sont réalisés avec divers types de TiO₂ enduits sur le 10 disque de surface égale à 18 cm², à raison de 4,5 à 17 g/m². Le liant inorganique 15 utilisé est une dispersion colloïdale de SiO₂ commercialisée par NISSAN sous la marque « SNOWTEX 50 ».

L'exemple 5 met en œuvre un média filtrant commercialisé par MATRIX 15 dans lequel la liaison du TiO₂ avec le support est réalisé par calcination de l'agent liant. Les analyses sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats figurent dans le tableau suivant :

20

TABLEAU 1

	Exemple 1 TiO ₂ DT51 ¹ 16 g/m ²	Exemple 2 TiO ₂ REF2 ² 17 g/m ²	Exemple 3 TiO ₂ REF2 4,5 g/m ²	Exemple 4 TiO ₂ P-25 ³ 12,5 g/m ²	Exemple 5 Média filtrant Art antérieur ⁴ 2,88 g/m ²
Quantité d'acétone formée/μmol	46	69	50	71	26,5

1 : DT 51[®] : TiO₂ commercialisé par RHODIA

25 2 : REF2 : TiO₂ de surface spécifique égale à 75 m²/g

3 : commericalisé par DEGUSSA

4 : commercialisé par MATRIX

On constate que le dernier disque engendre la formation d'une quantité d'acétone très faible par rapport à la composition photocatalytique de l'invention. On constate également qu'un dépôt de TiO₂ compris entre 4,5 g/m² et 12,5 g/m² 5 (exemples 3 et 4), permet d'obtenir une bonne efficacité photocatalytique.

Exemple 2

On a calculé le rendement réactionnel de diverses compositions selon l'invention enduites sur un support du type non tissé (référence 1045) fabriqué par 10 AHLSTROM LYSTIL et perforé par le procédé PERFOJET de façon à améliorer les débits traversants (faible perte de charge). Le polluant mis en œuvre est l'isobutane.

La composition contient deux types de TiO₂ différents de surface spécifique 15 respectivement égale à 250 m²/g (désigné REF 1) et 75 m²/g (REF 2).

Sur le tableau suivant, on a représenté l'ensemble des paramètres essentiels, à savoir les proportions de chacun des constituants, la surface irradiée, la durée d'irradiation et le rendement réactionnel moyen, et le dépôt 10 ou 20 g/m² de TiO₂ 20 (REF 1 ou REF2).

TABLEAU 2

	Liant*/TiO ₂ en partie en sec	Surface cm ²	Durée d'irradiation h	Rendement réactionnel % moyenne
IA REF 1 10 g/m ²	20/80	64,5 65,8 65,8	6 6 6	54,30
IB REF 2 10 g/m ²	20/80	67,4 67,5 65,7	6 6 6	75,38
IC REF 2 20 g/m ²	20/80	65,2 65,4 65,7	6 6 6	75,50
ZA REF 1 10 g/m ²	50/50	64,5 64,8 68,2	6 6 6	44,58
Z'A REF 1 10 g/m ²	50/50	67,8 67,8 67,8	5 5 5	36,40

2B REF 2 10 g/m ²	50/50	66,2 65,1 65,1	6 6 6	88,52
2B' REF 2 10 g/m ²	50/50	67,8 67,8 67,8	5 5 5	64,75
2C REF 2 20 g/m ²	50/50	66,2 66,2 66,4	6 6 6	81,53
3B REF 2 10 g/m ²	50/50	67,2 67,2 67,2	6 6 6	84,03
4B REF 2 10 g/m ²	50/50	66,9 64,8 66,9	6 6 6	2,95 sans C4H10

*Snowtex 50 commercialisé par NISSAN.

On constate que les meilleurs rendements réactionnels sont obtenus avec des compositions de l'invention contenant 50 parties de la dispersion aqueuse colloïdale (SiO_2) de silice et 50 parties de dioxyde de titane REF 2.

On remarque également que des dépôts de 10g/m² de TiO_2 engendrent des rendements réactionnels supérieurs à des dépôts de 20 g/m², toutes autres conditions étant identiques, ce qui conduit à réduire le coût des médias filtrants.

10

Lorsque l'essai est réalisé sans le polluant organique isobutane, le rendement photocatalytique est pratiquement nul, ce qui est logique. On peut estimer que la faible valeur obtenue dans ce cas (2,95 %) correspond à la décomposition de matières organiques parasites. Les chiffres du tableau sont donc 15 significatifs à 3 % près.

Sur la figure 1 annexée, on a représenté le rendement réactionnel obtenu pour les compositions photocatalytiques enduites à raison de 10 g/m² de TiO_2 , soit les exemples 1A, 1B, 2A, 2A', 2B, 2B', 3B et 4B.

20

Les avantages de l'invention ressortent bien de la description. On notera en particulier, la forte capacité d'adsorption et l'efficacité remarquable du TiO_2 lorsqu'il est en mélange avec une dispersion aqueuse colloïdale de silice.

On notera également la simplification du procédé de fabrication du média filtrant en faisant appel notamment à des techniques d'imprégnation ou d'enduction en continu, notamment par Size-press.

REVENDICATIONS

1/ Composition photocatalytique comprenant au moins un agent photocatalyseur et au moins un liant inorganique, caractérisée en ce que le liant inorganique comprend une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice (SiO_2).

2/ Composition photocatalytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules de SiO_2 représentent de 20 à 50 % en poids de la dispersion aqueuse colloïdale.

3/ Composition photocatalytique selon la revendication 2, caractérisée en ce que le diamètre des particules de dioxyde de silice est compris entre 10 et 40 nanomètres.

4/ Composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent photocatalyseur est le TiO_2 anatase.

20 5/ Composition photocatalytique selon la revendication 4, caractérisée en ce que le diamètre des particules de TiO_2 est compris entre 30 et 50 nanomètres.

6/ Composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend de 10 à 60 parties (en sec) de la dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice, le complément à 100 parties étant constitué du TiO_2 .

7/ Composition photocatalytique selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend 50 parties de dioxyde de titane et 50 parties de la dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice.

8/ Composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des zéolites modifiées avec des ions métalliques aptes à empêcher le développement de micro-organismes et de 35 moisissures nuisibles.

9/ Procédé pour la fabrication d'une composition photocatalytique selon l'une des revendication 1 à 7, caractérisé en ce que sous agitation, on mélange l'agent photocatalyseur dans le liant inorganique jusqu'à obtention d'une suspension homogène.

5

10/ Procédé pour la fabrication d'une composition photocatalytique selon la revendication 8, caractérisé en ce que sous agitation, on mélange l'agent photocatalyseur et les zéolites modifiées avec des ions métalliques dans le liant inorganique jusqu'à obtention d'une suspension homogène.

10

11/ Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que la composition obtenue se présente sous la forme d'une « peinture » applicable directement sur un support.

15

12/ Média filtrant comprenant un support enduit sur au moins une de ses faces d'une couche de la composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 8.

20

13/ Média filtrant selon la revendication 12, caractérisé en ce que le support est un support fibreux.

25

14/ Média filtrant selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que lorsque l'une des faces du support est enduite de ladite composition photocatalytique, l'autre face du support est enduite d'une seconde composition apte à détruire les odeurs comprenant un dérivé de l'acide undécylénique.

30

15/ Média filtrant selon la revendication 14, caractérisé en ce que ladite seconde composition comprend en outre du dioctyl sulfosuccinate apte à détruire les insectes de type acariens.

35

16/ Média filtrant selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un préfiltre sous forme d'un support enduit de ladite seconde composition apte à détruire les odeurs comprenant un dérivé d'acide undécylénique.

35

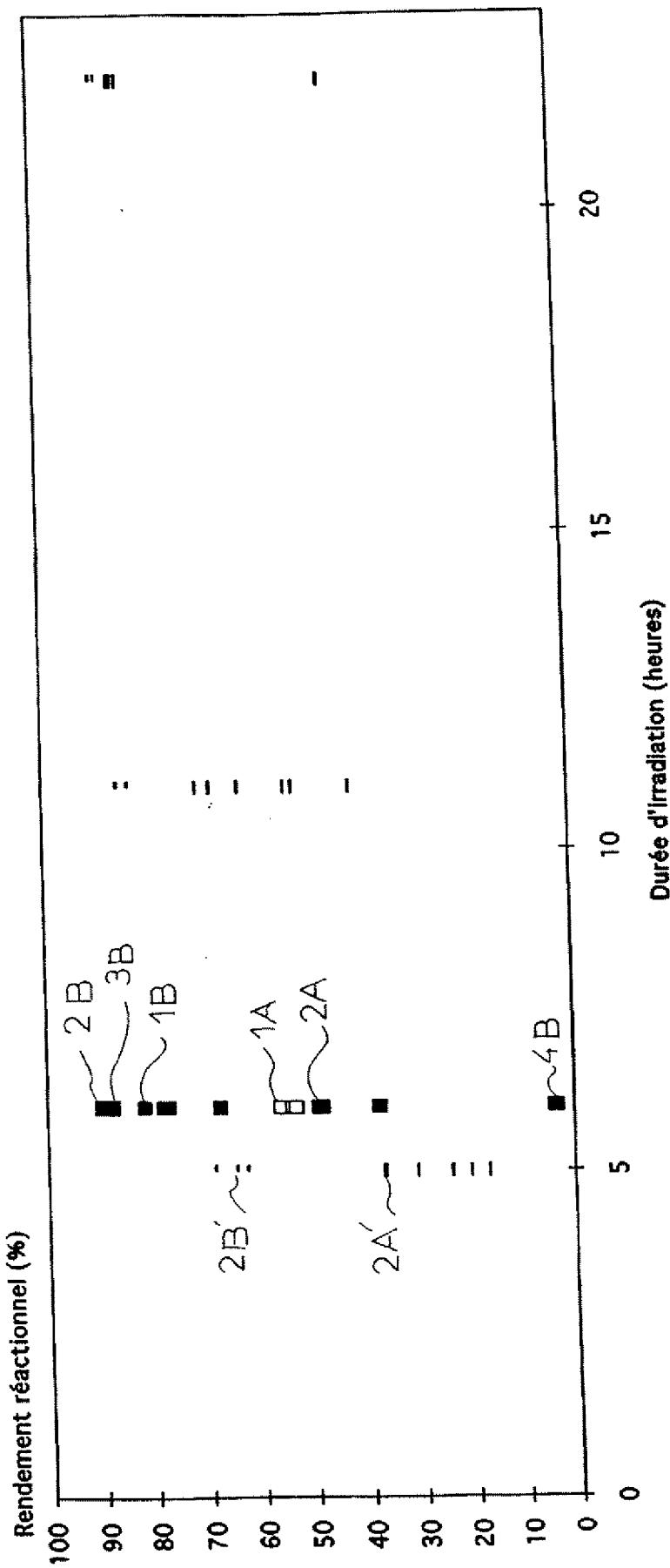
17/ Média filtrant selon la revendication 16, caractérisé en ce que ladite seconde composition comprend en outre du dioctyl sulfosuccinate apte à détruire les insectes de type acariens.

5 18/ Procédé pour la fabrication d'un média filtrant selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'on enduit le support de la composition photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 8 à raison de 5 à 30 g/m² de TiO₂.

10 19/ Procédé pour la fabrication d'un média filtrant selon l'une des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que ledite seconde composition est enduite à raison de 2g/m² sur le support.

20 20/ Utilisation d'un média filtrant selon l'une des revendications 12 à 17,
15 pour le traitement de l'air.

21 21/ Utilisation d'un média filtrant selon l'une des revendications 12 à 17,
pour le traitement d'effluents liquides.

FIG 1

REPUBLIQUE FRANCAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

FA 557239
FR 9804401

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9736 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 97-391022 XP002088212 & JP 09 171801 A (NIPPON SODA CO) , 30 juin 1997 * abrégé *	1, 12, 20
Y	—	4, 11
X	WO 97 00134 A (NIPPON SODA CO ;KIMURA NOBUO (JP); ABE SHINJI (JP); YOSHIMOTO TETS) 3 janvier 1997 *abrégué*	1
A	EP 0 737 513 A (KANAGAWA ACADEMY OF SCIENCE AN ;FUJISHIMA AKIRA (JP); HASHIMOTO KA) 16 octobre 1996 —	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9750 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J04, AN 97-544511 XP002088214 & JP 09 262483 A (TOSHIBA LIGHTECH KK) , 7 octobre 1997 * abrégé *	4
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9650 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 96-502934 XP002088215 & JP 08 259891 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 8 octobre 1996 * abrégé *	11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01J
2	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	21 décembre 1998	Thion, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		
O : divulgation non écrite		
P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention		
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.		
D : cité dans la demande		
L : cité pour d'autres raisons		
& : membre de la même famille, document correspondant		



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 074 525 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
07.02.2001 Bulletin 2001/06(51) Int. Cl.⁷: C03C 17/34, C09K 3/18

(21) Application number: 00115095.2

(22) Date of filing: 27.07.2000

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Designated Extension States:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priority: 05.08.1999 JP 22254899

(71) Applicant:
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
Osaka-shi, Osaka-fu 541 (JP)

(72) Inventors:
• Kawahara, Tetsuro,
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
Osaka-shi, Osaka (JP)
• Doushita, Kazuhiro,
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
Osaka-shi, Osaka (JP)

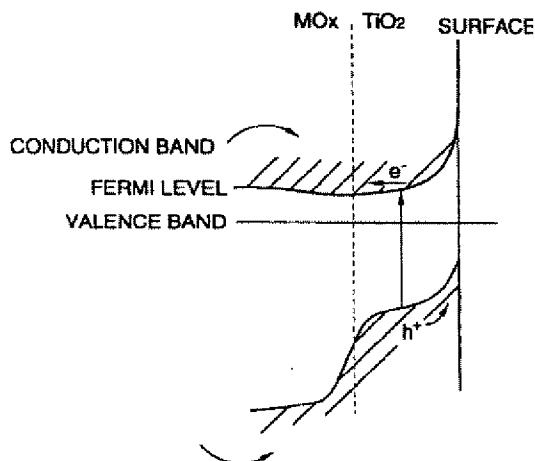
- Inomata, Hiroyuki,
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
Osaka-shi, Osaka (JP)
- Ogino, Etsuo,
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
Osaka-shi, Osaka (JP)
- Mori, Kenji,
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
Osaka-shi, Osaka (JP)
- Kijima, Yoshifumi,
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
Osaka-shi, Osaka (JP)
- Tada, Hiroaki,
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
Osaka-shi, Osaka (JP)

(74) Representative: HOFFMANN - EITLE
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München (DE)

(54) Article having photocatalytic activity

(57) A surface of a glass plate is coated with a first n-type semiconductor film which is a 50 nm-thick niobium oxide film as a primer layer. The primer layer is coated with a 250 nm-thick photocatalyst film comprising titanium oxide. Thus, an article having a photocatalytically active surface is obtained. The two coating films can be formed by sputtering. The first n-type semiconductor film as the primer layer is selected so as to have a larger energy band gap than the titanium oxide. Due to this constitution, more holes are generated near the film surface. This article can be free from the problem of conventional titanium oxide films having photocatalytic activity, that it is difficult to generate many surface holes contributing to photocatalytic activity, because electrons and holes generated by charge separation recombine within the film, making it impossible to effectively heighten catalytic activity.

FIG. 2



DescriptionFIELD OF THE INVENTION

5 [0001] The present invention relates to a substrate coated with a photocatalyst film. More particularly, the invention relates to a substrate having functions such as stain resistance, fog resistance and easy wash property.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 [0002] Attempts are being made to apply to various articles a technique for environmental clarification in which a thin film of titanium oxide functioning as a photocatalyst is used to decompose harmful substances and a technique for obtaining stain resistance by using the titanium oxide film to decompose organic fouling substances and simultaneously make the surface hydrophilic. In these techniques, it is crucially important for the titanium oxide film to have enhanced photocatalytic activity so as to have practical functions.

15 [0003] Various methods for enhancing photocatalytic activity have been attempted. Examples thereof include a technique in which a titanium oxide film having satisfactory anatase crystallinity is formed, a technique in which a porous or granular titanium oxide film is formed so that the film has an increased surface area, and a technique in which a titanium oxide film is formed which has catalytic activity having enhanced sensitivity not only to ultraviolet but to visible light.

20 [0004] A technique for enhancing photocatalytic activity is being attempted, in which the charge separation of the electrons and holes which have been excited by light irradiation in a titanium oxide film is accelerated and the chance of recombination is reduced. JP-A-63-100042 (the term "JP-A" as used herein means an "unexamined published Japanese patent application") discloses the addition of platinum, rhodium or palladium to titanium oxide for the acceleration of charge separation in a titanium oxide film.

25 [0005] An attempt is being made to heighten the photocatalytic functions of a titanium oxide film by adding other elements to the film and thereby attaining valence control and enhancing photoadsorption/photodesorption function. JP-A-10-666879 discloses a technique in which nickel, copper, tin or the like is added to a titanium oxide film to thereby heighten photocatalytic functions, and Japanese Patent Application No. 10-279058 discloses a technique of heightening photocatalytic functions by adding a metal such as magnesium, vanadium, chromium, manganese or molybdenum.

30 [0006] Furthermore, an article having a multilayered photocatalyst film comprising two or more layers superposed in decreasing order of energy band gap (hereinafter referred to as "band gap"), which influences the relationship between photocatalytic activity and incident light, from the incident-light side is disclosed in, e.g., JP-A-60-118239 and JP-A-62-68547. JP-A-11-10006 discloses a multilayered photocatalyst film constitution which contains a conductive interlayer of tin oxide formed between a substrate and a photocatalyst film.

35 [0007] However, of the conventional techniques described above, the photocatalyst film which is an even titanium oxide film containing a metal such as a noble metal has the following drawbacks. Charge separation (generation of electron-hole pairs) occurs at the interface between the titanium oxide film as a matrix and the metal. However, when the inner structure of the film is viewed microscopically, there is a high probability that charge pairs recombine before they reach the film surface to effectively perform their photocatalytic functions. Moreover, electron-hole recombination on the 40 titanium oxide film surface is not inhibited. Consequently, this conventional technique has a problem that the attainable photocatalytic activity is not so high.

[0008] The photocatalyst film comprising thin semiconductor films superposed in decreasing order of band gap from the incident-light side, in the conventional techniques described above, has an advantage that it causes charge separation in a wider range of incident-light wavelengths and thereby generates more electron-hole pairs. However, this 45 photocatalyst film has a problem that it is difficult to inhibit the electron-hole pairs from recombining in the photocatalyst film and photocatalytic activity cannot always be enhanced effectively.

[0009] Furthermore, with respect to the multilayered photocatalyst film constitution containing a conductive interlayer of tin oxide formed between a substrate and a photocatalyst film, in the conventional techniques described above, there is a description in the reference to the effect that the photocatalyst film retains a low charge density and comes to 50 have an increased charge density upon irradiation with intense light, whereby the probability of recombination in the energy band present on the catalyst film surface can be kept low to thereby improve photocatalytic activity. However, this multilayered constitution has a problem that it is necessary to increase addition amount or film thickness for obtaining a certain degree of conductivity, resulting in an increased cost.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0010] Accordingly, an object of the present invention is to provide an article having photocatalytic activity which comprises a substrate, a first n-type semiconductor film as a primer layer formed over a surface of the substrate, and a

photocatalyst film made of an n-type semiconductor and formed on the primer layer, wherein the first n-type semiconductor film as the primer layer has an energy band gap larger than that of the photocatalyst film.

[0011] When a photocatalyst film is irradiated with ultraviolet ray, electron-hole pairs generate in the film. Of those electron-hole pairs, ones which are present on or have moved to the film surface contribute to photocatalytic activity. However, when the electron-hole pairs which have generated recombine in an inner part of the film, they no longer contribute to photocatalytic activity. In the present invention, since the photocatalyst film has n-type semiconductive properties, the film has an inflected energy level band structure near the film surface and, because of this, holes are sent preferentially to the surface.

[0012] If the thickness of a photocatalyst film is increased in order to enhance catalytic activity, this results in increased chances of electron/hole recombination in inner parts of the film and the band inflection near the film surface becomes relatively small. Because of this, it is difficult to effectively enhance photocatalytic activity by increasing the film thickness beyond a certain level.

[0013] In the present invention, an n-type semiconductor film is employed as a photocatalyst film and is bonded to a primer layer which is an n-type semiconductor film having a band gap larger than that of the photocatalyst film. In the multilayer structure of the present invention, the band structure is inflected so that the two films have the same Fermi level. Furthermore, the Fermi level in the photocatalyst film and that in the n-type semiconductor film as a primer layer are located just below the conduction band. Since the band gap in the primer layer is larger than that in the photocatalyst film, the upper edge of the valence band in the primer layer is located below the upper edge of the valence band in the photocatalyst film. Because of this, the holes generated in the photocatalyst film according to the present invention travel so as to recede from the primer film, i.e., travel toward the surface of the photocatalyst film.

[0014] In the photocatalyst film according to the present invention, since holes travel preferentially to the film surface, the proportion of holes which recombine with electrons in an inner part of the film and thus disappear without contributing to photocatalytic functions can be reduced for the reasons described above. Consequently, photocatalytic functions can be improved effectively according to the film thickness.

[0015] The photocatalytic functions in the present invention are mainly attributable to the presence of holes near the surface of the photocatalyst film. The film is hence highly active in oxidation reactions. For example, the photocatalyst film has been improved so as to have practically useful effects on, e.g., the decomposition of formaldehyde, decomposition of volatile organic compounds (VOC) causative of offensive odors, and decomposition of organic fouling substances which impair the hydrophilicity of glass surfaces.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0016]

Fig. 1 is a sectional view of one embodiment of the article having photocatalytic activity according to the present invention.
 Fig. 2 is an illustration showing an energy band structure possessed by a multilayer structure according to the present invention comprising a primer layer and a titanium oxide photocatalyst film.
 Fig. 3 is an illustration showing an energy band structure near the surface of a conventional photocatalyst film composed of a titanium oxide single layer and formed on a surface of a substrate.

[0017] In the drawings the reference numerals are as follows.

- 1: Article of the present invention
- 2: Glass plate
- 3: Alkali dissolution preventive film of silicon dioxide
- 4: Primer layer
- 5: Titanium oxide photocatalyst film
- 6: Hydrophilic film

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0018] It is preferred in the present invention that the photocatalyst film be constituted of either an oxide semiconductor film made of titanium oxide (TiO_2) (band gap: 3.0 eV in rutile, 3.2 eV in anatase) or an oxide semiconductor film containing titanium oxide as the main component, from the standpoint of enabling the film to have high photocatalytic activity. Preferred examples of the photocatalyst film other than such titanium oxide films include a film of strontium titanate ($SrTiO_3$; band gap, 3.2 eV).

[0019] Besides being a titanium oxide film, the photocatalyst film may be one comprising fine titanium oxide parti-

cles dispersed in, e.g., a film of silicon dioxide.

[0020] The primer layer used in the present invention is preferably constituted of an oxide semiconductor film comprising at least one metal oxide selected from the group consisting of niobium oxide (Nb_2O_5 : 3.4 eV), tin oxide (SnO_2 : 3.5 eV), aluminum oxide (Al_2O_3 : >5 eV), zinc oxide (ZnO : 3.3 eV) and zirconium oxide (ZrO_2 : 5.0 eV).

5 [0021] The thickness of the primer layer is preferably 5 nm or larger. This is because thickness thereof smaller than 5 nm results in insufficient bonding to the photocatalyst film due to a tunneling effect and hence in insufficient supply of holes to the surface of the photocatalyst film.

10 [0022] The thickness of the photocatalyst film is preferably 30 nm or larger, more preferably 50 nm or larger. This is because thickness thereof smaller than 30 nm results in insufficient light absorption. On the other hand, the upper limit of the thickness of the photocatalyst film is preferably 2,000 nm. This is because thickness thereof exceeding 2,000 nm results in relatively reduced bonding to the primer layer and hence in insufficient effect of the deposition of the primer layer. From these standpoints, the thickness of the photocatalyst film is preferably 1,000 nm or smaller.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

15 [0023] Embodiments of the present invention will be explained in detail below by reference to Examples and Comparative Examples.

20 [0024] Fig. 1 is a sectional view of one embodiment of the article having photocatalytic activity according to the present invention. This article 1 having photocatalytic activity comprises a glass plate 2 as a substrate and, superposed on a surface thereof, a silicon dioxide film 3 as an alkali dissolution preventive film, an n-type semiconductor film 4 as a primer layer, a photocatalyst film 5, and a silicon dioxide film 6 as a hydrophilic film. The primer layer 4 and the photocatalyst film 5 are essential films, while the alkali dissolution preventive film 3 and the hydrophilic film 6 are optional films.

25 [0025] Fig. 2 is an illustration showing an energy band structure possessed by a multilayer structure according to the present invention comprising a primer layer (metal oxide; indicated by MO_x) and a titanium oxide photocatalyst film (TiO_2).

30 [0026] Fig. 3 is an illustration showing an energy band structure near the surface of a conventional photocatalyst film composed of a titanium oxide single layer and deposited on a surface of a substrate.

35 [0027] As shown in Fig. 2, the energy level of the valence band changes at the interface between the n-type semiconductor as the primer layer and the titanium oxide photocatalyst film, and the curve of energy level for the valence band is inflected so that the surface of the photocatalyst film has an elevated energy level. On the other hand, since the primer layer is constituted of an n-type semiconductor film and bonded to the photocatalyst film, the lower edge of the conduction band in an inner part of the film has a slightly higher energy than the Fermi level and the curve of energy level for the conduction band is inflected so that the energy becomes high in a region near the photocatalyst film surface as the position becomes closer to the photocatalyst film surface.

40 [0028] The article of the present invention has the above-described inflections in energy level curve respectively at the interface between the primer layer and the photocatalyst film and near the photocatalyst film surface. Consequently, the article of the present invention is characterized by the behaviors of holes and electrons in the film depth direction. Namely, the energy-level holes h^+ present in the valence band are apt to travel toward the photocatalyst film surface, while the energy-level electrons e^- present in the conduction band are apt to travel toward an inner part of the photocatalyst film.

45 [0029] Because of this, the holes which have been generated by charge separation are apt to travel toward the surface of the photocatalyst film as shown in Fig. 2. The article of the present invention is prevented from suffering the phenomenon in which electrons recombine with holes inside the film to result in charge disappearance and to come not to contribute to photocatalytic activity, as compared with the case shown in Fig. 3, wherein a single-layer photocatalyst film is formed.

50 [0030] The substrate used in the present invention is not particularly limited. Optically, the substrate may be transparent or opaque. Usable examples of the material of the substrate include metals, ceramics, glasses and plastics.

55 [0031] When a transparent silicate glass plate, e.g., a glass plate manufactured by the float process, is used as the substrate, a window glass having stain resistance can be obtained.

[0032] Many silicate glasses usually contain an alkali component such as sodium or potassium so as to secure meltability, moldability into plate, etc. In the case of using a glass plate containing an alkali component, it is preferred to interpose an alkali diffusion preventive film between the glass plate and the primer layer to thereby prevent the alkali component from diffusing into the photocatalyst film. Examples of this alkali diffusion preventive film include a silicon dioxide film, silicon nitride film and silicon oxynitride film. Films of other metal oxides are also usable.

[0033] The metal oxide film made of niobium oxide, tin oxide, aluminum oxide, zinc oxide or zirconium oxide, which is preferred for use as the primer layer in the present invention, in itself has the ability to prevent alkali dissolution.

[0034] The deposition of an alkali dissolution preventive film is effective in preventing an alkali component from dif-

fusing, upon substrate heating in photocatalyst film formation, into the photocatalyst film to impair the crystallinity of the photocatalyst film or disorder the electron structure thereof. Thus, photocatalytic activity can be more effectively prevented from decreasing.

[0035] In the present invention, a hydrophilic film can be formed on the surface of the photocatalyst film. By the formation of the hydrophilic film, enhanced hydrophilicity can be imparted to the surface of the photocatalyst film. This hydrophilic film preferably has a thickness so as not to impair photocatalytic activity. From this standpoint, the thickness thereof is generally 20 nm or smaller, preferably 10 nm or smaller, more preferably 5 nm or smaller. The hydrophilic film may be formed so as to cover all or part of the photocatalyst film. The hydrophilic film is not particularly limited in material as long as it is hydrophilic, and preferred examples thereof include films of silicon oxide, aluminum oxide, cerium oxide and zirconium oxide.

[0036] In order to enhance photocatalytic activity and hydrophilicity, the article may be made to have surface roughness by forming any of the primer layer, photocatalyst film, and hydrophilic film so as to have a roughened surface.

[0037] In Examples 1 to 5, a primer layer and a photocatalyst film were formed by magnetron sputtering. Common formation conditions are shown below. The methods used for evaluating the photocatalyst films obtained are shown below.

Formation Conditions

[0038]

Glass plate: Soda-lime silicate glass plate (15 cm x 15 cm; thickness, 2 mm)
 Glass plate temperature during layer and film formation: 350°C
 Target: Metal target having dimensions of 25 cm x 38 cm x 6 mm (In forming niobium oxide primer film, niobium metal was used as target.)
 Power: 3 kW from direct-current power source
 Sputtering gas atmosphere: Reactive sputtering in an atmosphere maintained at 0.4 Pa by introducing oxygen gas

Evaluation Methods

[0039]

Triolein-decomposing activity:

The surface of the film was coated with 2.5 g of triolein (coating area: 25 cm²), and the coated surface was irradiated with black light (ultraviolet ray) at an intensity of 3 mW/cm² for 40 hours. The amount of the applied triolein which remained undecomposed on the film surface was measured to determine the residual amount thereof (wt%).

Contact angle: The film surface was irradiated with black light (ultraviolet) at an intensity of 3mW/cm² for 1 hour. Immediately thereafter, the contact angle with pure water was measured with a waterdrop contact angle meter.

Antifouling performance: Relative evaluation was conducted with respect to fouled state resulting from 2-month outdoor exposure

- ◎: Obviously less fouled than a glass (having no photocatalyst film) exposed simultaneously
- : Less fouled, under some conditions such as southward exposure, than a glass (having no photocatalyst film) exposed simultaneously
- X : Almost equal in fouling to a glass (having no photocatalyst film) exposed simultaneously, and no difference was observed therebetween

EXAMPLE 1

[0040] A soda-lime silicate glass plate was sufficiently cleaned, heated to 350°C, and then coated on one side with a primer layer of niobium oxide in a thickness of 50 nm. The primer layer was formed by reactive sputtering using niobium metal as a target while introducing oxygen gas into the film formation chamber at a rate of 50 sccm. The surface of this primer layer was coated with a photocatalyst film of titanium oxide in a thickness of 250 nm. The titanium oxide film was formed by reactive sputtering using titanium metal as a target while introducing an argon/oxygen mixed gas at a rate of 50 sccm. Thus, Sample 1 was obtained as an example of the article of the present invention having a photocatalyst film coating. Sample 1 was evaluated for the performances, and the results obtained are shown in Table 1. The samples shown in Table 1, when analyzed by the X-ray diffraction method, each showed a peak attributable to anatase crystals, and no difference in crystallinity was observed among these.

[0041] Samples 2 to 5 were obtained using different primer layer materials, and the evaluation results therefor are shown in Table 1.

Table 1

Sample No.	Multilayer structure		Titanium oxide photocatalyst film Thickness (nm)	Triolein-decomposing activity (residual amount, %)	Contact angle with water (degree)	Anti-fouling performance
	Primer layer					
(Example)	Ingredient	Thickness (nm)				
Sample 1	Nb ₂ O ₅	50	250	0	9	◎
Sample 2	Al ₂ O ₃	50	250	0	10	◎
Sample 3	SnO ₂	50	250	58	18	○
Sample 4	ZrO ₂	50	250	54	18	○
Sample 5	ZnO	50	250	35	14	◎
(Comparative Example)						
Comparative Sample 1	None		250	74	25	X

COMPARATIVE EXAMPLE 1

[0042] A photocatalyst film of titanium oxide was formed on a glass plate in the same manner as in Example 1, except that the primer layer was omitted. Thus, Comparative Sample 1 was produced. The film was tested, and the results obtained are shown in Table 1 above.

[0043] Table 1 shows that the formation of the primer layers results in decreases in triolein residual amount, which indicates triolein-decomposing ability, and hence in enhanced photocatalytic activity. It can be said that the enhanced photocatalytic activity increases the hydrophilicity of the film surface and imparts antifouling performance. The results for Samples 1 to 5 show that use of niobium oxide, aluminum oxide or zinc oxide as a primer layer results in higher photocatalytic activity of the photocatalyst film and hence in better antifouling properties. It was found that the most preferred primer materials among those are niobium oxide and aluminum oxide from the standpoint of imparting such performances.

EXAMPLE 2

[0044] The same procedure as in Example 1 was conducted, except that a niobium oxide film was formed as a primer layer in different thicknesses. Thus, Samples 6 to 8 were produced to examine the influence of primer layer thickness on catalytic activity. The evaluation results for the films are shown in Table 2.

Table 2

Sample No.	Multilayer structure		Titanium oxide photocatalyst film, Thickness (nm)	Triolein-decomposing activity (residual amount, %)	Contact angle with water (degree)	Anti-fouling performance
	Primer layer					
	Ingredient	Thickness (nm)				
(Example)						
Sample 6	Nb ₂ O ₅	20	250	0	10	◎
Sample 7	Nb ₂ O ₅	10	250	0	9	◎
Sample 8	Nb ₂ O ₅	5	250	0	9	◎
(Comparative Example)						
Comparative Sample 2	Nb ₂ O ₅	1	250	77	25	X

COMPARATIVE EXAMPLE 2

25

[0045] The same procedure as in Example 1 was conducted, except that a niobium oxide film was formed as a primer layer in a different thickness. Thus, Comparative Sample 2 was produced. The evaluation results for the film are shown in Table 2 above. Table 2 shows that formation of the primer layer in a thickness not smaller than 5 nm results in a reduced residual triolein amount and satisfactory antifouling properties. These results in combination with the results for Sample 1 show that the residual triolein amount was not influenced by the thickness of the primer layer in the range of from 5 to 25 nm, and that the primer layer almost fully produced its effect when it had a thickness as small as 5 nm. Practically, the thickness thereof may be 3 nm. In contrast, when the primer layer thickness was 1 nm or smaller, the primer layer was ineffective in improving the activity of the photocatalyst film as in Comparative Sample 2.

35 EXAMPLE 3

[0046] The same procedure as in Example 1 was conducted, except that the temperature of the glass plate in the formation of a 50-nm niobium oxide film as a primer layer and a 250-nm titanium oxide film as a photocatalyst film in a multilayer constitution was changed. Thus, Samples 9 to 12 were produced. The evaluation results obtained are shown 40 in Table 3.

Table 3

Sample No.	Glass temperature in photocatalyst film formation (°C)	Triolein-decomposing activity (residual amount, %)	Contact angle with water (degree)	Anti-fouling performance
(Example)				
Sample 9	300	0	10	◎
Sample 10	250	4	11	◎
Sample 11	150	12	12	○
Sample 12	No heating	34	15	○

55

[0047] Table 3 shows that by forming the primer layer, photocatalytic activity can be obtained without heating the glass plate. This means that even in the case of using a substrate made of an organic resin having relatively poor thermal resistance, photocatalytic activity can be imparted to a surface of the substrate without deteriorating the substrate.

Samples 9 to 12 each showed an X-ray diffraction peak attributable to anatase crystals, although they varied in peak intensity.

EXAMPLE 4

[0048] The same procedure as in Example 1 was conducted, except that the thickness of the photocatalyst film was changed. Thus, Samples 13 to 16 were produced. The evaluation results obtained are shown in Table 4.

COMPARATIVE EXAMPLE 3

[0049] The same procedure as in Example 1 was conducted, except that the thickness of the photocatalyst film was changed. Thus, Comparative Sample 3 was produced. The evaluation results obtained are shown in Table 4.

Table 4

Sample No.	Multilayer structure		Titanium oxide photocatalyst film, Thickness (nm)	Triolein-decomposing activity (residual amount,%)	Contact angle with water (degree)	Anti-fouling performance
Primer layer						
	Ingredient	Thickness (nm)				
(Example)						
Sample 13	Nb ₂ O ₅	50	200	0	9	◎
Sample 14	Nb ₂ O ₅	50	150	8	11	◎
Sample 15	Nb ₂ O ₅	50	50	17	13	○
Sample 16	Nb ₂ O ₅	50	30	36	15	○
(Comparative Example)						
Comparative Sample 3	Nb ₂ O ₅	50	15	87	24	X

[0050] Table 4 shows that the thickness of the photocatalyst film is preferably 30 nm or larger, more preferably 50 nm or larger. On the other hand, when the thickness thereof was 15 nm, almost no photocatalytic function was obtained.

EXAMPLE 5

[0051] An SiO₂ film having a thickness of 20 nm was formed as an alkali dissolution preventive film by high-frequency sputtering using quartz glass as a target. Thereafter, a primer layer and a photocatalyst film were formed successively on the alkali dissolution preventive film in the same manner as in Example 1. Thus, Sample 17 was produced. Furthermore, Sample 18 was produced by forming a hydrophilic film of SiO₂ having a thickness of 10 nm on the photocatalyst film. The test results for these films are shown in Table 5. Sample 18 had improved surface hydrophilicity although slightly reduced in photocatalytic activity as determined through the triolein decomposition test. Sample 17, which had an alkali dissolution preventive film, was almost equal to Sample 1 in triolein-decomposing activity and contact angle with water (hydrophilicity).

Table 5

Sample No.	Alkali dissolution preventive	Primer layer	Photocatalyst film	Hydrophilic film	Trilein-decomposing activity (residual amount, %)	Contact angle with water (degree)	Anti-fouling performance
(Example)							
Sample 17	SiO ₂ (20)	Nb ₂ O ₅ (50)	TiO ₂ (250)		0	9	◎
Sample 18	SiO ₂ (20)	Nb ₂ O ₅ (50)	TiO ₂ (250)	SiO ₂ (10)	14	7	◎

Note 1: The numeral in each parenthesis, indicates thickness (nm).

15

EXAMPLE 6

[0052] A tin oxide film having a thickness of 600 nm was formed as a primer layer on a heated glass plate having a soda-lime silicate composition by CVD (chemical vapor deposition) using dibutyltin dichloride as a starting material. On this coating film was formed a titanium oxide photocatalyst film having a thickness of 60 nm by the sol-gel method using a coating liquid containing titanium tetraisopropoxide. Thus, Sample 19 was produced. The coating liquid was prepared by chelating 0.032 mol of titanium tetraisopropoxide with 0.064 mol of acetylacetate and adding 93 ml of ethanol and 0.004 mol of acetic acid to the chelate. The titanium oxide film was formed by dipping the glass plate in this coating liquid, pulling up the glass plate (pulling rate, 9.0 mm/sec), and then burning the coating at 500°C for 30 minutes. The photocatalytic activity of sample 19 was evaluated through various oxidation reactions and reduction reactions. The results obtained are shown in Table 6. The thus-obtained titanium oxide film of Sample 19 contained anatase crystals, and the diffraction peak intensity for the (101) plane of the anatase crystals was 12.6, which was on almost the same level as that in Comparative Sample 4 (13.2).

30

Table 6

		Sample 19	Comparative Sample 4
1)	Rate of oxidative photodecomposition of formic acid (10^{-6} mol/hr)	4.1	1.3
2)	Rate of oxidative photodecomposition of 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane monomolecular film (degree/min)	1.7	0.6
3)	Degree of oxidative decomposition of oleic acid (%) (light irradiation: 168 hours)	70.6	34.7
4)	Rate of oxidative decomposition of acetaldehyde (ppm/hr)	43.4	29.2
5)	Rate of silver precipitation through photoreduction (10^{-7} mol/hr)	0.83	1.4
6)	Rate of photoreduction of bis(2-dipyridyl) disulfide to 2-mercaptoypyridine (10^{-4} mol/hr)	0.71	1.1
7)	Crystals of titanium oxide film	Anatase	Anatase
8)	Intensity for (101) plane of anatase crystals (arbitrary unit)	12.6	13.2±0.6

50

COMPARATIVE EXAMPLE 4

[0053] The same procedure as in Example 6 was conducted, except that the tin oxide primer layer was omitted and the glass plate was replaced with a quartz glass plate. Thus, Comparative Sample 4 was produced, which consisted of the quartz glass plate and a titanium oxide photocatalyst film deposited thereon. The test results for the film obtained are shown in Table 6. The titanium oxide film of Comparative Sample 4 obtained also contained anatase crystals and had slightly satisfactory crystallinity. The film was thought to be partly amorphous and partly crystalline.

[0054] The photocatalyst film of Sample 19, which had a primer layer, showed higher rates of oxidation reactions 1)

to 4) than the photocatalyst film of Comparative Sample 4 but had lower rates of reduction reactions 5) and 6) than the comparative film. For enhancing the property of preventing the fouling caused by adherent organic substances, etc., it is important to heighten the rates of oxidative decomposition reactions. From this standpoint, the photocatalyst film of Sample 19 according to the invention was found to have excellent antifouling properties.

5

EXAMPLE 7

[0055] A soda-lime silicate glass plate was coated by the sol-gel method with a three-layer coating composed of a silicon dioxide film as an alkali dissolution preventive film, a tin dioxide film as a primer layer, and a titanium oxide film as a photocatalyst film. Thus, Sample 20 was produced. The photocatalyst film obtained was tested for catalytic activity in the oxidative decomposition reaction of Acid Blue 9. The results obtained are shown in Table 7.

10

[0056] Sample 21 was further produced by coating a soda-lime silicate glass plate by the sol-gel method with a three-layer coating composed of a silicon dioxide film as an alkali dissolution preventive film, a zirconium oxide film as a primer layer, and a titanium oxide film as a photocatalyst film. This photocatalyst film was examined in the same manner, and the test results obtained are shown in Table 7. Details of the procedure of Sample 20 production are as follows.

15

[0057] The silicon dioxide film was formed by preparing a coating fluid using tetraethoxysilane as a starting material, applying the coating fluid by spin coating (1,500 rpm), predrying the coating at 320°C for 5 minutes, and then burning it at 500°C for 1 hour.

20

[0058] The tin oxide film was formed by adding 1.59 g of acetylacetone and 25.62 g of ethyl Cellosolve to 2.79 g of stannic chloride hydrate to prepare a coating liquid, applying the coating fluid by spin coating (1,500 rpm), and drying the coating at 320°C for 5 minutes.

25

[0059] The titanium oxide film was formed by adding 7.53 g of acetylacetone and 41.79 g of ethyl Cellosolve to 10.68 g of titanium isopropoxide to prepare a coating fluid, applying the coating liquid by spin coating on the surface of the tin oxide film which had been dried at 320°C, predrying the coating at 320°C for 5 minutes, and then burning it at 620°C for 6 minutes.

30

[0060] The alkali dissolution preventive film and titanium oxide film of Sample 21 were deposited in the same manners as for Sample 20.

35

[0061] The zirconium oxide film was formed by adding 5.07 g of ethyl acetoacetate and 47.46 g of ethyl Cellosolve to 7.47 g of zirconium tetrabutoxide to prepare a coating liquid and drying the applied coating liquid at 320°C for 5 minutes.

40

[0062] For evaluating catalytic activity in an oxidation reaction thought to contribute to fouling prevention, a test liquid was used which had been prepared by dispersing Acid Blue 9, an organic pigment, into poly(vinyl alcohol). This test liquid was applied on the surface of the photocatalyst film by spin coating and then irradiated with black light at 3 mW/cm² for 10 minutes. From the difference between the absorbance before the irradiation and that after it, the rate of oxidative decomposition of Acid Blue 9 was determined.

COMPARATIVE EXAMPLE 5

45

[0063] The same procedure as for Sample 20 in Example 7 was conducted, except that the primer layer was omitted. Thus, Comparative Sample 5 was produced. The film obtained was tested in the same manner as in Example 7, and the results obtained are shown in Table 7. The samples shown in Table 7, when analyzed by the X-ray diffraction method, each showed a peak attributable to anatase crystals. In each of these X-ray diffraction patterns, the peak attributable to anatase crystals was broad, indicating that the crystallization was incomplete. No difference was observed among these samples.

50

55

Table 7

Sample	Alkali dissolution preventive film	Primer layer	Photocatalyst film	Rate of decomposition of Acid Blue 9 (relative value)
(Example)				
Sample 20	SiO ₂ (100)	SnO ₂ (60)	TiO ₂ (90)	7.06
Sample 21	SiO ₂ (100)	ZrO ₂ (60)	TiO ₂ (90)	7.42
(Comparative Example)				
Comparative Sample 5	SiO ₂ (100)	-	TiO ₂ (90)	4.11

Note 1: The numeral in each parenthesis indicates thickness (nm).
Note 2: Each relative value is based on the decomposition rate for comparative sample 6 in Table 8, which was taken as 1.00.

[0064] Table 7 shows that the decomposition rate was increased by forming a primer layer. Namely, it was found that photocatalytic activity is improved by interposing a primer layer between the glass plate and the photocatalyst film.

EXAMPLE 8

[0065] A silicon dioxide film as an alkali dissolution preventive film was formed on a soda-lime silicate glass plate by the sol-gel method. On this film was formed a tin oxide film as a primer layer by the sol-gel method. A film consisting of silicon dioxide as a matrix and fine titanium oxide particles dispersed therein was further formed as a photocatalyst film on the primer layer by the sol-gel method. Thus, Sample 22 was produced, which had a three-layer coating.

[0066] Sample 23 having a three-layer coating was produced in the same manner as for sample 22, except that the primer layer was replaced with a zirconium oxide film. Furthermore, Sample 24 having a three-layer coating was produced in the same manner as for Sample 22, except that the primer layer was replaced with a niobium oxide film.

[0067] The silicon oxide film, tin oxide film, and zirconium oxide film were deposited by the same methods as in Example 7. The niobium oxide film was formed by applying coating fluid GIP-Nb04-1 (trade name), manufactured by Giken Kagaku K.K., by spin coating and drying the coating at 320°C for 5 minutes.

[0068] The photocatalyst film was deposited by mixing 6 g of coating fluid ST-K03 (trade name) for photocatalyst deposition (containing SiO₂ and TiO₂ in a ratio of 50:50 by weight), manufactured by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., with 9 g of ethyl Cellosolve, applying the diluted coating fluid by spin coating, preburning the coating at 320°C for 5 minutes, and then burning it at 620°C for 6 minutes.

COMPARATIVE EXAMPLE 6

[0069] The same procedure as for Sample 22 in Example 8 was conducted, except that the primer layer was omitted. Thus, Comparative Sample 6 was produced, which had a two-layer coating. The test results for the film obtained are shown in Table 8. The samples shown in Table 8, when analyzed by the X-ray diffraction method, each showed a distinct diffraction peak attributable to anatase crystals.

Table 8

Sample	Alkali dissolution preventive film	Primer layer	Photocatalyst film	Rate of decomposition of Acid Blue 9 (relative value)
(Example)				
Sample 22	SiO ₂ (100)	SnO ₂ (60)	SiO ₂ containing dispersed TiO ₂ particles (120)	7.67
Sample 23	SiO ₂ (100)	ZrO ₂ (60)	SiO ₂ containing dispersed TiO ₂ particles (120)	1.55
Sample 24	SiO ₂ (100)	Nb ₂ O ₅ (60)	SiO ₂ containing dispersed TiO ₂ particles (120)	2.75
(Comparative Example)				
Comparative Sample 6	SiO ₂ (100)	-	SiO ₂ containing dispersed TiO ₂ particles (120)	1.00

Note 1: The numeral in each parenthesis indicates thickness (nm).
Note 2: Each relative value is based on the decomposition rate for comparative sample 6, which was taken as 1.00.

[0070] Table 8 shows that use of a thin, transparent silicon dioxide film containing fine titanium oxide particles dispersed therein as a photocatalyst film was also effective in improving photocatalytic activity.

[0071] The article of the present invention has a multilayer structure which comprises a substrate, a first n-type semiconductor film as a primer layer formed over a surface of the substrate, and a photocatalyst film made of an n-type semiconductor and formed on the primer layer, and in which the first n-type semiconductor film as the primer layer has a larger energy band gap than the photocatalyst film. Due to this constitution, holes are apt to move to areas near the surface of the photocatalyst film, whereby electron/hole recombination within the photocatalyst film is inhibited. Since electrons and holes are thus inhibited from recombining and thereby coming not to contribute to photocatalytic activity, the article has photocatalytic functions effectively imparted thereto.

[0072] When an oxide semiconductor film comprising titanium oxide is used as the photocatalyst film and an oxide semiconductor film comprising at least one metal oxide selected from the group consisting of niobium oxide, tin oxide, aluminum oxide, zinc oxide and zirconium oxide is used as the primer layer, then photocatalytic activity can be effectively imparted to the article.

[0073] When the thickness of the primer layer and that of the photocatalyst film are regulated to 5 nm or larger and to from 30 to 2,000 nm, respectively, then photocatalytic activity can be effectively imparted to the article.

[0074] Furthermore, when the substrate is a transparent silicate glass plate and the article has, interposed between the glass plate and the primer layer, an alkali diffusion preventive film serving to prevent the alkali ingredient(s) contained in the silicate glass from diffusing into the photocatalyst film, then photocatalytic activity can be effectively imparted especially in the case where the substrate is heated to a high temperature in forming the photocatalyst film.

Claims

- An article having photocatalytic activity which comprises a substrate, a first n-type semiconductor film as a primer layer formed over a surface of the substrate, and a photocatalyst film made of an n-type semiconductor and formed on the primer layer, said first n-type semiconductor film as the primer layer having an energy band gap larger than that of said photocatalyst film.
- The article having photocatalytic activity as claimed in claim 1, wherein the photocatalyst film is an oxide semiconductor film comprising titanium oxide.

3. The article having photocatalytic activity as claimed in claim 1, wherein the first n-type semiconductor film as the primer layer is an oxide semiconductor film comprising at least one metal oxide selected from the group consisting of niobium oxide, tin oxide, aluminum oxide, zinc oxide and zirconium oxide.
- 5 4. The article having photocatalytic activity as claimed in claim 1, wherein the primer layer has a thickness of 5 nm or larger.
5. The article having photocatalytic activity as claimed in claim 1, wherein the photocatalyst film has a thickness of 30 to 2,000 nm.
- 10 6. The article having photocatalytic activity as claimed in claim 1, wherein the substrate is a transparent glass plate.
7. The article having photocatalytic activity as claimed in claim 6, which has, interposed between the glass plate and the primer layer, an alkali diffusion preventive film which serves to prevent any alkali ingredient contained in the
- 15 glass from diffusing into the photocatalyst film.
8. The article having photocatalytic activity as claimed in claim 1, which has a hydrophilic film formed on the surface of the photocatalyst film.
- 20 9. The article having photocatalytic activity as claimed in claim 7, which has a hydrophilic film formed on the surface of the photocatalyst film.

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

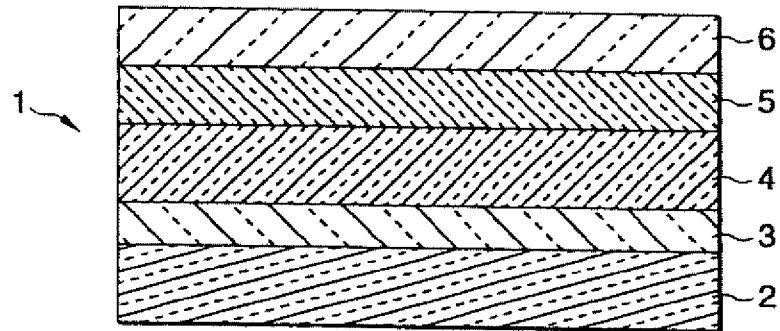


FIG. 2

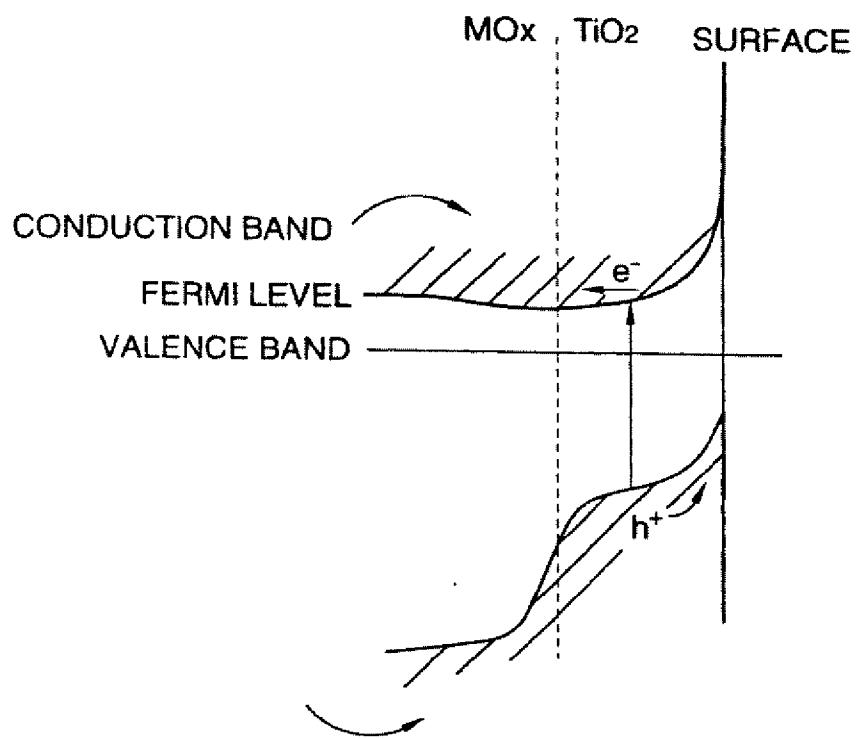
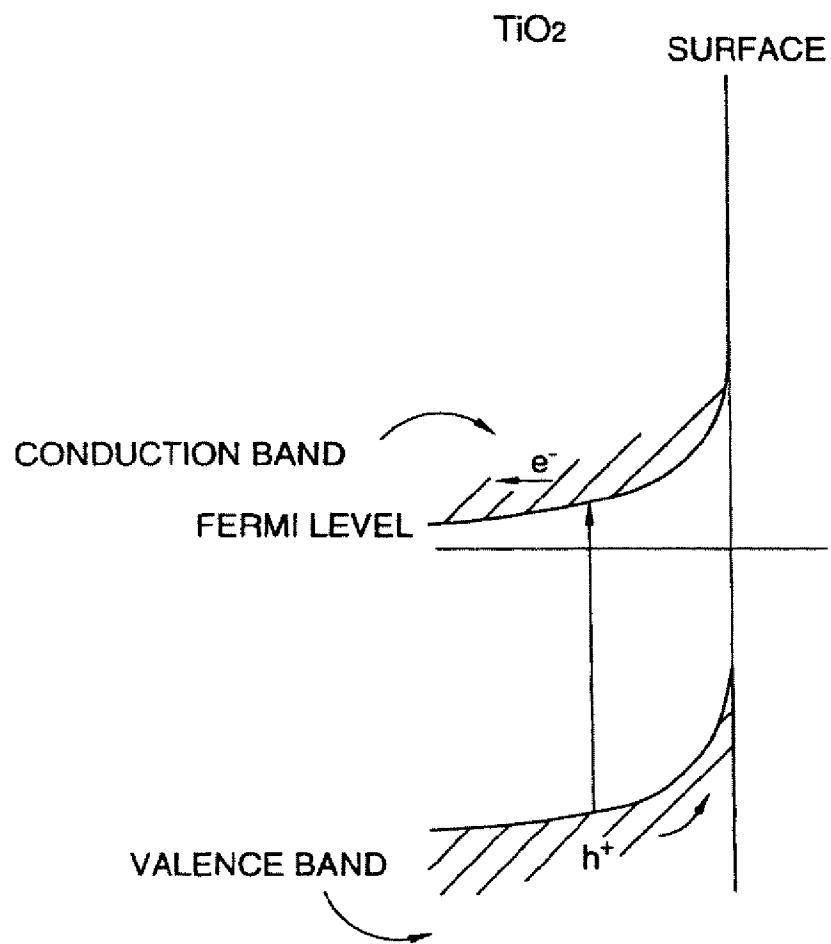


FIG. 3





European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 00 11 5095

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	EP 0 901 991 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 17 March 1999 (1999-03-17) * abstract * * paragraph '0007! * * paragraph '0015! * * example 3 * * claims 1,7,13,23 *	1-6	C03C17/34 C09K3/18
Y		7, 8	
A	EP 0 728 712 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 28 August 1996 (1996-08-28) * abstract * * page 2, line 34 - line 48 * * page 3, line 20 - line 26 * * page 3, line 32 - line 49 * * page 4, line 54 - page 5, line 7 *	1-9	
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 267 (C-310), 24 October 1985 (1985-10-24) & JP 60 118239 A (TOSHIBA KK), 25 June 1985 (1985-06-25) * abstract *	1-9	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199831 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1998-362685 XP002151982 & WO 98 27021 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 25 June 1998 (1998-06-25) * abstract *	7	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7) C03C C09K
Y	EP 0 820 967 A (MURAKAMI CORP) 28 January 1998 (1998-01-28) * abstract * * page 2, line 48 - line 58 * * claims 1,2 *	8	
<p>The present search report has been drawn up for all claims</p>			
Place of search	Date of completion of the search	Examiner	
THE HAGUE	3 November 2000	Grenette, S	
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 00 11 5095

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

03-11-2000

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0901991	A	17-03-1999	JP	11079788 A	23-03-1999
EP 0728712	A	28-08-1996	FR	2730990 A	30-08-1996
			AT	192125 T	15-05-2000
			CA	2170192 A	24-08-1996
			DE	69607878 D	31-05-2000
			EP	0911302 A	28-04-1999
			ES	2147903 T	01-10-2000
			FI	960827 A	24-08-1996
			JP	8337441 A	24-12-1996
			US	5891556 A	06-04-1999
JP 60118239	A	25-06-1985		NONE	
WO 9827021	A	25-06-1998	JP	10231146 A	02-09-1998
			EP	0882686 A	09-12-1998
EP 0820967	A	28-01-1998	JP	2901550 B	07-06-1999
			JP	10036144 A	10-02-1998
			US	5854708 A	29-12-1998





(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Publication number:

0 590 477 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 93115191.4

(51) Int. Cl.⁵: E04C 2/02, E04C 1/40

(22) Date of filing: 21.09.93

(30) Priority: 22.09.92 JP 252931/92
06.11.92 JP 297395/92

5-14, Minamisuna 2-chome
Koto-ku, Tokyo 136(JP)
Inventor: Saito, Toshio, c/o Technical

(40) Date of publication of application:
06.04.94 Bulletin 94/14

Laboratory of
Takenaka Corporation,

(80) Designated Contracting States:
DE FR GB

5-14, Minamisuna 2-chome

(71) Applicant: TAKENAKA CORPORATION
1-13, 4 chome, Hom-machi
Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka-fu 541(JP)

Koto-ku, Tokyo 136(JP)
Inventor: Hasegawa, Tamotsu, c/o Technical

(72) Inventor: Ogawa, Takatoshi, c/o Technical
Laboratory of
Takenaka Corporation,
5-14, Minamisuna 2-chome
Koto-ku, Tokyo 136(JP)
Inventor: Yoshioka, Yasuhiko, c/o Technical
Laboratory of
Takenaka Corporation,
5-14, Minamisuna 2-chome
Koto-ku, Tokyo 136(JP)
Inventor: Tsubouchi, Nobuo, c/o Technical
Laboratory of
Takenaka Corporation,

5-14, Minamisuna 2-chome
Koto-ku, Tokyo 136(JP)
Inventor: Fujishima, Akira

710-5, Nakamaruko,
Nakahara-ku
Kawasaki-shi, Kanagawa-ken(JP)
Inventor: Hashimoto, Kazuhito
2-506 Minami-Kosugaya-Jutaku 2000-10,
Kosugaya-cho
Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken(JP)

(74) Representative: Goddar, Heinz J., Dr.
FORRESTER & BOEHMERT
Franz-Joseph-Strasse 38
D-80801 München (DE)

(54) Architectural material using metal oxide exhibiting photocatalytic activity.

EP 0 590 477 A1

(57) A metal-oxide layer exhibiting a photocatalytic activity function is formed on the surface of an inorganic architectural material, such as external wall material, roofing material, internal wall material, flooring material, and ceiling material, including glass, tile, concrete, stone, metal, and the like, so as to provide the property of deodorizing a space coming in contact with the architectural material, and antimold, antisoiling properties, and ultraviolet-ray absorbency of the surface of the architectural material, as well as the long-term maintenance of these properties. Preferably, the metal-oxide layer is formed by fixing a metal-oxide thin film on the surface of the architectural material. Alternatively, the metal-oxide

layer is formed as an architectural material in which the surface thereof and its vicinity are mainly formed of a metal mixture including a metal oxide, such as titanium oxide, and palladium for improving photocatalytic activity, or a metal mixture including a metal constituting the metal oxide, such as titanium, and a composite of a second metal, while its inner portion is substantially formed of a metal mixture including titanium or a composite of titanium and palladium, the surface and its vicinity as well as the inner portion being formed continuously. As a method of manufacturing the latter architectural material, a metal mixture, i.e., an alloy, of titanium and a metal for improving photocatalytic activity, such as pal-

ladium, is fabricated, and after the alloy is processed into a desired shape, the processed alloy is subjected to oxidation treatment.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention:

The present invention relates to an architectural material, and more particularly to an architectural material excelling in deodorising, antimold, and antisoiling properties, and further to an architectural material excelling in peel resistance and durability, as well as a simple method for manufacturing an architectural material excelling in the deodorizing property and durability.

Description of the Related Art:

As environmental problems have come more into focus, issues of deodorizing indoor spaces, and antimold and antisoiling properties of architectural material surfaces, and the like have come to attract attention.

Concerning deodorization, a method is conventionally known in which an apparatus or a piece of equipment is used for exhausting unwanted odors to the outside. As for antimold needs, the removal of molds by means of chemicals is performed by selecting an appropriate chemical according to the kind of mold. Regarding antisoiling needs, periodical cleaning by a person is only carried out.

Odors, molds, and soiling are essentially attributable to microorganisms, such as bacteria, yeasts and molds, and animal and plant cells. Accordingly, the attempt to deodorize and prevent molds and fouling can, in principle, be considered as the destruction of these cells, i.e., sterilization. Generally known methods of sterilization include heating, irradiation with ultraviolet or other radioactive rays, cell destruction by means of ultrasonic waves, electric sterilization, gas sterilization, and sterilization using chemicals including antibiotics. In addition, a sterilization method using fine particles of a photosemiconductor is also known. As part of this line of effort, basic research is being undertaken on the removal of organic and inorganic contaminants in water and air by using titanium dioxide photocatalysts. Namely, semiconductors such as titanium dioxide are known to exhibit a photocatalytic function by means of a light of a specific wavelength and possess deodorizing and antimold functions through their powerful oxidizing action. It is stated on page 211 of Vol. 13, No. 5 (1985), of the "Bohkinbohkabi (Fungus and Mold Prevention) Journal" that a fixed film consisting of fine particles of titanium dioxide is useful as a sterilizing reactor. In addition, Japanese Patent Publication No. 9850/1990 discloses a method of purifying wastes by the use of a semiconductor, such as titanium oxide, which carries a metal or a metal oxide therein.

Conventionally, titanium dioxide, iron oxide, tungsten oxide, silicon oxide and the like having a semiconductor function, or such metals carrying a second metal, such as platinum, thereon for the purpose of improving the catalytic function are used as photocatalysts. To make use of the deodorizing and antimold functions, such metals are pulverized into fine particles to form a fixed film on a surface, or the fine particles are used by being dispersed in an object to be treated.

Although various studies have been made regarding methods of imparting the deodorizing and antimold functions to architectural materials by making use of the photocatalytic function, in accordance with the above-described method, particles are troublesome to handle as materials. The known fixed films have only been used experimentally, and their strength is not sufficient. The fabrication of semiconductor materials into thin film has been industrially difficult, and has not yet been put to practical use.

As described above, for deodorizing, an apparatus or piece of equipment must have a sophisticated function and made large in size, which results in high running cost and is clearly uneconomical. Moreover, since air is exhausted through an opening of a limited size, it is extremely difficult to deodorize the entire indoor space. The conventional antimold method is no more than a short-term measure, and the long-term maintenance of the antimold property remains unresolved. As for the antisoiling property, if the cleaning of the outer wall surfaces of large buildings is considered, huge expenses are required for manpower needed for cleaning, and, since the long-term maintenance of the antisoiling property is not ensured, repeated cleaning operations are unavoidably carried out. Furthermore, as for the deodorization, antimolding, and antisoiling of architectural materials, the conventional sterilization methods are either impractical or difficult to put to practical use in the light of long-term maintenance, economy, technical difficulties, inexperience in techniques, and the like.

SUMMARY OF THE INVENTION

In view of the above-described circumstances, it is a primary object of the present invention to provide an architectural material which excels in the property of deodorizing an indoor space which comes in contact with the architectural material and in antimold and antisoiling properties, as well as ultraviolet-ray absorbency of the surface of the architectural material, and excels in the long-term maintenance of these properties and economic efficiency, without impairing features of design.

A second object of the present invention is to provide an architectural material which, in addition

to deodorizing and antimold functions imparted by using a photocatalytic function, has high efficiency in the photocatalytic function, is easy to manufacture, has high strength, excels in the peel resistance and durability, and facilitates processing into a shape suited to a purpose.

A third object of the present invention is to provide a simple method of manufacturing an architectural material which is uniform and excels in durability and deodorizing and antimold effects.

The present inventors took note of the properties of metal oxides, architectural materials, characteristics of light and the like. As a result of conducting strenuous research the inventors attained the objects and completed the present invention by providing a layer exhibiting photocatalytic activity on the surfaces of materials of various kinds.

Furthermore, the present inventors attained the objects and completed the invention by combining architectural materials of various kinds with metal oxides exhibiting photocatalytic activity and capable of forming a desired transparent film.

The architectural material in accordance with a first aspect of the present invention, when seen as a basic material, includes nonferrous inorganic materials such as glass, stone, stone-quality products, and sintered clay products; metallic inorganic materials such as iron and steel products; and organic materials such as wood, wood-quality products, and high polymer and plastic products. On these architectural materials, a thin film of a metal oxide needs to be formed. In this case, inorganic materials and heat-resistant organic materials are preferably used since the architectural materials are formed at a high temperature of, for instance, 400 °C and because of their affinity with the metal oxides. In a case where the formation of a thin film is possible at a relatively low temperature, ordinary organic materials may be used.

The architectural material in accordance with the present invention is used suitably as an external wall material, a roofing material, an internal wall material, a flooring material, a ceiling material, and so on. More specifically, the architectural material is used for exterior surface portions including the external wall (including glass windows) and roof tiles, and interior surface portions such as interior walls of a living room, a toilet room and the like, a floor, and a ceiling. As specific examples of inorganic materials used for these portions, it is possible to cite glass, tile, tiles used for roofing, concrete, stone, metal, and composite materials thereof.

The metal oxide used in the present invention may be any of the semiconductors insofar as they are activated upon being irradiated with light and drive oxidation and reduction reaction. For exam-

ple, it is possible to use at least one compound selected from the group consisting of titanium dioxide, iron oxide, silver oxide, copper oxide, aluminum oxide, tungsten oxide, silicon oxide, zinc oxide, and strontium titanate. Also, metals or other metal oxides modifying this metal oxide may be used suitably for promoting the photocatalytic reaction, and it is possible to use at least one compound selected from the group consisting of, for example, platinum, palladium, gold, silver, copper, nickel, rhodium, niobium, tin, cobalt, ruthenium oxide, and nickel oxide. As the amount added to modify the metal oxide, it is preferable to use such metals or metal oxides in the range of from 0.01 to 20 wt.% with respect to the metal oxide in the present invention.

As the method of preparing the aforementioned metal oxide, the metal oxide may be prepared by high-temperature sintering of a metal, electrolytic oxidation, a chemical deposition process, a vacuum deposition process, a coating process, a coprecipitation process, an evaporation oxidation process such as a metallic halogenation process, neutralization and hydrolysis of an inorganic metal salt, hydrolysis of a metal alkoxide, and a sol-gel process. Alternatively, a commercially available product may be used. As the method of modifying the aforementioned metal or other metal oxide, it is possible to use a conventionally used method, such as a impregnation method, a precipitation method, an ion-exchange method, an optoelectrodeposition method, a kneading method.

In the present invention, as for the method of forming a thin film of a metal oxide on the architectural material, a method is adopted in which a metal oxide is fixed on a part or the whole of a surface of an architectural material having a planar, curved or complicated surface through at least one method, including spray coating, dip coating, spin coating, and sputtering.

The metal oxide thin film formed as described above has deodorizing and antimold properties. Its structure, when seen microscopically, is porous, so that the strength of the film itself and the bonding force with respect to the architectural material, i.e., the base, are insufficient. As a result, there is a possibility that the thin film may become broken or peeled off while in use. Accordingly, to improve the film strength and the bonding force with respect to the base, it is preferable to effect heat treatment. The conditions of heat treatment may be selected in accordance with the kind of metal oxide used, the strength and the deodorizing and antimold performance which are required of a portion for which the architectural material is used. For instance, in the case of titanium oxide, heat treatment is effected in the temperature range of from 100 to 800 °C, preferably 200 to 600 °C. If the temperature is less

than 100°C, the bonding force is insufficient. On the other hand, if the temperature exceeds 800°C, it is undesirable since the crystalline structure of the metal oxide undergoes a change, the photocatalytic activity is lost, and an internal crack occurs due to the difference in the coefficient of thermal expansion between the film and the base during cooling, resulting in a decline in the bonding force. Heat treatment is performed for about 20 to 120 minutes in an electric furnace. The architectural material is subsequently allowed to gradually cool to room temperature. Sudden cooling is undesirable since a crack will occur due to the difference in the coefficient of thermal expansion between the film and the base, causing a decline in the bonding force.

The transparency of the above-described thin film is an important element in forming a thin film on an architectural material having a feature of design, such as glass. By setting the film thickness of the metal oxide to several microns or thereabouts, it is possible to obtain a transparent thin film having deodorizing and other functions. However, in a case where transparency is not necessarily required, the advantages of the present invention are not hampered even if this element is not taken into consideration.

Light energy based on irradiation, which is used in the present invention, includes a wavelength region corresponding to the excitation of photocatalysis. Specifically, it is preferable to use light energy which includes an ultraviolet wavelength below 400 nm, which contributes to the photocatalytic reaction. As the light energy source, it is possible to cite a natural light source from the sun, as well as an artificial light source such as light from a mercury lamp, light from a fluorescent lamp, light from a filament lamp like a halogen lamp, light from a short-arc xenon lamp, and a laser beam. In addition, as an auxiliary light source for the rays of the sun, an artificial light source may be used concurrently.

As the method of irradiation, it is possible to use a method in which the light is directly radiated onto the metal-oxide thin film formed on the architectural material, or, in the case of a transparent architectural material such as glass, it is possible to use a method in which the light is radiated onto the thin film therethrough, or sunlight and artificial light are used jointly to irradiate the thin film from various angles.

In the present invention, if the light is radiated onto the material on which a metal-oxide thin film exhibiting photocatalytic activity is formed, odors, molds, and substances constituting causes of soiling (hereafter referred to as unwanted substances), which adhere to or are in contact with the surface of the architectural material where the thin film is

formed, can be decomposed and removed at normal temperature photochemically through the photocatalysis of the thin film. Accordingly, unlike conventional techniques, physical labor, large-scale equipment and facilities, and maintenance are practically unrequired. At the same time, since such inexhaustible energy as sunlight can be used as the light energy, unwanted substances can be decomposed and removed very economically and simply. As compared with conventional catalysts, such as oxidation catalysts, the metal oxide used as the photocatalyst in the present invention undergoes a small decline in activity due to heat deterioration and poisoning elements, so that the functions of decomposing and removing the unwanted substances, i.e., the deodorizing property, the antimold property, and the antissoiling property are maintained over long periods of time. In addition, the architectural material with a thin film formed thereon in accordance with the present invention absorbs ultraviolet rays. Accordingly, if the present invention is applied to window glass with the thin film formed thereon, since the light passing therethrough does not include harmful ultraviolet rays, adverse effects are not exerted on human bodies, and it is possible to prevent the deterioration of interior materials such as the coating in a living room, wall covering, and tatami mats.

As the mechanism of decomposing and removing unwanted substances on the metal-oxide thin film, which shows the photocatalytic activity, as the light energy is made incident upon the metal-oxide thin film by irradiation, reaction-active electrons and holes are produced on the surface of the metal oxide. These electrons and holes react directly with the unwanted substances, or active OH radicals, which are produced as the electrons and holes react with water, react with the unwanted substances. This is considered to be the mechanism of reforming the unwanted substances. In addition, even if the reactivity of the above-described photocatalyst itself is not intense, the absorbed light energy is converted into heat, presumably making it possible to accelerate the reaction.

Next, a description will be given of the architectural material in accordance with a second aspect of the present invention.

The architectural material in accordance with the second aspect of the present invention is structured such that the surface of the architectural material and its vicinity are formed of a metal mixture including a metal oxide which exhibits a photocatalytic function, such as titanium dioxide, and a second metal for improving the photocatalytic function, and its inner portion is formed of a metal mixture including a metal of the same kind as that which constitutes that metal oxide, such as titanium, and the second metal for

improving the photocatalytic function, the surface and its vicinity as well as the inner portion being formed continuously. As such, a uniform photocatalytic phase is formed on the surface, and the architectural material demonstrates an excellent deodorizing and antimold effect by virtue of the efficient photocatalytic reaction. In addition, since the photocatalytic phase is formed rigidly and continuously, the catalyst phase does not peel off, and processing is facilitated.

In addition, in the method of manufacturing an architectural material in accordance with a third aspect of the present invention, the architectural material is manufactured by forming and processing a metal mixture (an alloy) which includes a metal of the same kind as the metal constituting the aforementioned metal oxide, such as titanium, and a second metal for improving the photocatalytic function, and then subjecting the metal mixture to oxidation treatment. Accordingly, a uniform architectural material of an arbitrary shape which excels in deodorizing and antimold effects can be obtained by a simple method.

Other objects, features and advantages of the present invention will become more apparent from the following detailed description of the invention when read in conjunction with the accompanying drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a cross-sectional view of an apparatus for evaluating a deodorizing property in accordance with an embodiment of the present invention;

Fig. 2 is a diagram illustrating curves of acetaldehyde (unwanted substance) residual rate due to differences in a light source in accordance with example 1 for evaluating the deodorizing property;

Fig. 3 is a diagram illustrating curves of acetaldehyde residual rate due to differences in a base of an architectural material in accordance with example 2 for evaluating the deodorizing property;

Fig. 4 is a diagram illustrating curves of acetaldehyde residual rate due to differences in a metal-oxide thin film in accordance with example 3 for evaluating the deodorising property;

Fig. 5 is a diagram illustrating curves of acetaldehyde residual rate due to differences in a metal-oxide thin film in accordance with example 4 for evaluating the deodorizing property;

Fig. 6 is a diagram illustrating curves of ultraviolet-ray absorption by an architectural material of the present invention with a thin film formed thereon in accordance with an example for evaluating ultraviolet-ray absorbency;

Fig. 7 is a cross-sectional view of the architectural material in use in the present invention with the thin film formed thereon, which is used as glass for an external wall portion in accordance with example 1 of use;

Fig. 8 is a cross-sectional view of the architectural material in use in the present invention with the thin film formed thereon, which is used as glass for an external wall portion in accordance with example 2 of use;

Fig. 9 is a cross-sectional view of the architectural material in use in the present invention with the thin film formed thereon, which is used as glass for an external wall portion in accordance with example 3 of use;

Fig. 10 is a cross-sectional view of the architectural material in use in the present invention with the thin film formed thereon, which is used as glass for an interior portion in accordance with example 4 of use;

Fig. 11 is a cross-sectional view of the architectural material in use in the present invention with the thin film formed thereon, which is used for an external wall portion or a roof portion in accordance with example 5 of use;

Fig. 12 is a cross-sectional view of the architectural material in use in the present invention with the thin film formed thereon, which is used as an interior material inside a building in accordance with example 6 of use;

Fig. 13 is a cross-sectional view of the architectural material in use in the present invention with the thin film formed thereon, which is used for an indoor deodorizing device in accordance with example 7 of use;

Fig. 14 is a cross-sectional view of the architectural material in use in the present invention with the thin film formed thereon, which is used for an indoor deodorizing device in accordance with example 8 of use;

Fig. 15 is a cross-sectional view of a model showing a composite phase in the architectural material obtained from a titanium-palladium alloy;

Fig. 16 is a diagram of the state of a titanium-palladium binary system;

Fig. 17 is a schematic diagram of an anodic oxidation treatment apparatus;

Fig. 18 is a diagram of the state of a titanium-silver binary system of a metal mixture;

Fig. 19 is a schematic diagram of a testing apparatus for evaluating the deodorizing property;

Fig. 20 is a graph showing a change in the residual concentration of acetaldehyde; and

Fig. 21 is a schematic diagram of a testing method for evaluating peel resistance.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Hereafter, a more detailed description of the present invention will be given by citing embodiments, but the present invention is not limited to these embodiments and various modifications are possible within the scope of the present invention.

[Embodiment I]

(1) After a titanium dioxide sol was applied to quartz glass by spin coating, it was sintered at 400°C for 30 minutes to form a film, thereby obtaining a glass/titanium dioxide thin-film architectural material (GT-1).

(2) By using tile instead of the quartz glass, a tile/titanium dioxide thin-film architectural material (TT) was obtained in a manner similar to (1) above.

(3) In a manner similar to (1) above except that the sintering temperature was set at 200°C, a glass/titanium dioxide thin-film architectural material (GT-2) was obtained.

(4) In a manner similar to (1) above except that strontium titanate (SrTiO_3) powder was added to the titanium dioxide sol and that the sintering temperature was set at 200°C, a glass/titanium dioxide-strontium titanate thin-film architectural material (GTS) was obtained.

(5) In a manner similar to (4) above except that titanium dioxide powder (P-25) was added to the titanium dioxide sol, a glass/titanium dioxide thin-film architectural material (GTT) was obtained.

(6) 0.01% palladium was carried in the titanium dioxide thin film of (1) above, and a glass/titanium dioxide-palladium thin-film architectural material (GTP) was obtained.

[Evaluation Test Examples]

(1) Evaluation of deodorizing property

Fig. 1 shows an apparatus for evaluating the deodorizing property. An architectural material (base) 16 having thereon a metal-oxide thin film 14, which was obtained in examples (1) to (6) was placed, with the thin-film surface facing upward, in the bottom of an experiment tank (with a 1-liter capacity) 12 formed of quartz glass 10. 5 ppm of acetaldehyde was added inside the experiment tank 12, and light was radiated onto the thin film 14 for 60 minutes from above the experiment tank 12 by using a black light (BL) lamp 18 (in the drawing, $h\nu$ represents light energy). The change over time of the residual rate (%) of acetaldehyde was determined, and the degree of decline in the residual

rate was used as a measure in the evaluation of the deodorizing property. Acetaldehyde is one of the eight offensive odor substances designated by the Japanese Offensive Odor Control Law. The concentration of the acetaldehyde was measured by gas chromatography. In addition, the evaluation of the deodorizing property was also conducted by using sunlight instead of the BL lamp 18.

10 Example 1 of evaluation of deodorizing property

By using the glass/titanium dioxide thin-film architectural material (GT-1), the deodorizing property was evaluated under the conditions of no irradiation, irradiation by the BL lamp, and irradiation by sunlight. The results are shown in Fig. 2. As can be seen from Fig. 2, although the acetaldehyde residual rate decreases over time, the degree of decline is large in the cases of irradiation by the BL lamp and irradiation by sunlight, which shows that the architectural material of the present invention excels in deodorizing property.

Example 2 of evaluation of deodorizing property

By using the tile/titanium dioxide thin-film architectural material (TT), the deodorizing property was evaluated under the condition of irradiation by the BL lamp (all the evaluations of the deodorizing property described below were made under the same irradiation condition). The results are shown in Fig. 3. Whether the tile is used or the glass is used, the architectural material excels in the deodorizing property.

Example 3 of evaluation of deodorizing property

The deodorizing property was evaluated by using the respective architectural materials having a thin film formed thereon, including the 400°C sintered glass/titanium dioxide thin film (GT-1), the 200°C sintered glass/titanium dioxide thin film (GT-2), the 200°C sintered glass/titanium dioxide-P-25 thin-film (GTT), and the 200°C sintered glass/titanium dioxide-SrTiO₃ thin film (GTS). The results are shown in Fig. 4. Although there are slight differences in the effect, it can be recognized that the architectural material using any one of the thin films excels in the deodorizing property.

Example 4 of evaluation of deodorizing property

The deodorizing property was evaluated by using the glass/titanium dioxide-palladium thin-film architectural material (GTP). The results are shown in Fig. 5. It can be appreciated that the architectural material modified by palladium (Pd) excels in the deodorizing property more than the material not

modified by Pd.

(2) Example of evaluation of antisoil property

The glass/titanium dioxide thin-film architectural material (GT-1) and ordinary glass without a thin film (G) were immersed in a water tank for goldfish, and irradiated by the BL lamp. Consequently, a green alga began to grow on the surface of G about a week later, but GT-1 did not undergo any change at all. This fact shows that the antisoil property of the architectural material with the thin film formed thereon in accordance with the present invention is excellent.

(3) Example of evaluation of ultraviolet-ray absorption property

With respect to the glass/titanium dioxide thin-film architectural material (GT-1) and ordinary glass without a thin film (G), the ultraviolet-ray absorption spectrum was measured by using a spectrophotometer for visible and ultraviolet regions in accordance with a usual method. The results are shown in Fig. 6. As can be seen from this drawing, the spectrum of the material with a thin film (GT-1) shifted to the long wavelength side by approximately 50 nm, and it can be seen that its ultraviolet-ray absorption effect is large.

[Examples of Use]

Next, referring to the drawings, a description will be given of examples of use of the architectural material with the thin film formed thereon in accordance with the present invention.

Example 1 of use

Fig. 7 shows an example in which the architectural material of the present invention is used as glass for an external wall portion. The architectural material of glass 20/metal-oxide thin film 14 was provided on an external wall portion as an external wall glass, with the thin-film surface facing toward the indoor side. The thin-film surface was irradiated by sunlight 22 from outdoors. In addition, artificial light (e.g. light emitted from the BL lamp, hereafter the same) may be concurrently applied from indoors onto the glass surface, or only the artificial light may be radiated thereto without sunlight. Consequently, mold, contaminants and the like attached to the thin-film surface were decomposed and removed. The ultraviolet wavelength region of the sunlight was absorbed by the glass/thin film. Hence, risk to the human body is small, and the deterioration of the interior material inside a building can be prevented.

Example 2 of use

Fig. 8 shows another example in which the architectural material of the present invention was used as glass for an external wall portion. The architectural material with a thin film formed thereon, which was similar to that in example 1 of use, was used, and was provided on an external wall portion as an external wall glass, with the thin-film surface facing indoors. The glass surface was irradiated by sunlight 22 from outdoors. In addition, artificial light may be used from indoors in the same way as in example 1 of use. As a result, the indoor deodorizing effect was verified, and the effects of mold proofing, antisoil, and ultraviolet-ray absorption were obtained in the same way as in example 1 of use.

Example 3 of use

Fig. 9 shows still another example in which the architectural material of the present invention was used as the glass for an external wall portion. The architectural material with the metal-oxide thin film 14 formed on both sides of the glass 20 was provided on an external wall portion as an external wall glass. The architectural material was irradiated by sunlight 22 from outdoors. Also, artificial light may be used from indoors in the same way as in example 1 of use. As a result, the effects of examples 1 and 2 of use were verified.

Example 4 of use

Fig. 10 shows an example in which the architectural material of the present invention was used as glass for an interior portion. The architectural material used in example 3 of use was provided on an interior portion. Artificial light 24 and/or indirect sunlight was radiated thereto irrespective of the direction of radiation. As a result, an effect similar to that of example 3 of use was verified.

Example 5 of use

Fig. 11 shows an example in which the architectural material of the present invention was used for an external wall portion or a roof portion. Sunlight 22 was radiated from outdoors onto the thin-film surface of the architectural material in which the metal-oxide thin film 14 was formed on an inorganic external wall material, such as tile, concrete, stone, or metal, or an inorganic roofing material 26 such as roof tile. Consequently, mold, contaminants and the like attached to the thin-film surface were decomposed and removed, or even if they were not completely decomposed, they were easily removed by being washed away (by rain-

water) or the like.

Example 6 of use

Fig. 12 shows an example in which the architectural material of the present invention was used as trim material for the inside of a building. Artificial light 24 and/or the sunlight 22 was radiated onto the thin-film surface of the architectural material in which the metal-oxide, transparent thin film 14 similar to that in example 5 of use was formed on an inorganic internal wall material, a flooring material, a ceiling material or the like 28 using tile, concrete, stone, metal, glass or the like. Consequently, it was possible to verify the effect of deodorizing the indoor space which was in contact with the thin-film surface, the effect of the mold proofing and antisoiling of the thin-film surface, and the effect of not impairing design features provided on the trim material. This fact shows that this architectural material can be effectively used in a living room, a toilet room or the like which are provided with an interior wall material, a flooring material, a ceiling material and the like.

Example 7 of use

Fig. 13 shows an example in which the architectural material of the present invention was used for an indoor deodorizing device. In this device, two sheets of glass 20/metal-oxide thin film 14 architectural material are arranged with their thin-film forming surfaces facing each other, one toward the outdoor side and the other toward the indoor side, a gap 30 for passage of indoor air (a bad odor or a harmful gas) is provided between the two sheets of architectural material. A ventilation fan 32, an air flow inlet (louver) 34, and an air ventilation port (louver) 36 are provided at one end of this gap, while another air ventilation port (louver) 36 and an air flow outlet (louver) 38 are provided at the other end of the gap. These devices are supported by a wall 40 and a floor 42, as well as the wall 40 and a ceiling 44. The indoor air continuously flows into the gap through the inlet 34, and flows out to the room's interior through the outlet 38 via the gap. Thus, the indoor air circulates (arrows indicate the flow of air). As for this device, the outdoor-side glass surface was irradiated by sunlight 22 from outdoors. In addition, artificial light may be concurrently radiated onto the indoor-side glass surface, or only artificial light may be radiated thereon without using sunlight. As a result, the indoor bad odor, or harmful gas was brought into contact with the thin films, and was photochemically made odorless or harmless, and the effect of efficiently deodorizing the interior was obtained. In addition, the ultraviolet-ray absorption effect was

verified.

Example 8 of use

Fig. 14 shows another example in which the architectural material of the present invention was used on an indoor deodorizing device. The arrangement provided was similar to that of example 7 of use except that the artificial light source 24 was provided at one end of the device and that this device was disposed inside a building. Although the artificial light 24 was radiated, sunlight may indirectly radiate from outdoors. The effect was similar to that of example 7 of use.

[Embodiment II]

Hereinafter, a detailed description will be given of a second embodiment of the present invention.

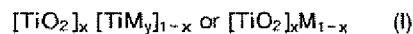
The architectural material in accordance with the second embodiment of the present invention is structured as follows: The surface of the architectural material and its vicinity are substantially formed of a metal mixture including a metal oxide which exhibits photocatalytic activity and a second metal for improving the photocatalytic activity of that metal oxide, and its inner portion is substantially formed of a metal mixture including a metal of the same kind as that which constitutes that metal oxide and the second metal for improving the photocatalytic activity of that metal oxide. The surface and its vicinity as well as the inner portion are formed continuously.

The metal oxide which is used in this embodiment and exhibits the photocatalytic function is not particularly limited. However, it is possible to cite those substances that are disclosed in Japanese Patent Publication No. 9850/1990. As specific examples, it is possible to cite titanium dioxide, iron oxide, silver oxide, copper oxide, tungsten oxide, aluminum oxide, zinc oxide, silicon dioxide, strontium titanate, and other similar compounds. It is preferable to use among them titanium dioxide, iron oxide, tungsten oxide, zinc oxide, and strontium titanate. In particular, titanium dioxide excels in deodorizing and antimold effects, is easy to obtain and process, and is therefore the most preferable. As the metal constituting the metal oxide exhibiting the photocatalytic activity, it is possible to cite titanium, iron, silver, copper, aluminum, tungsten, zinc, strontium, and the like.

In addition, the second metal for improving the photocatalytic activity of the metal oxide, i.e., the metal or other metal oxide which modifies the metal oxide, is a compound which coexists with the metal oxide and is capable of forming a site for reduction reaction in the photocatalytic reaction. For instance, it is possible to use at least one

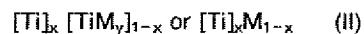
compound selected from platinum, palladium, gold, silver, copper, nickel, rhodium, niobium, tin, cobalt, ruthenium oxide, and nickel oxide. As for the amount of the second metal to be mixed in, it is preferable to use the second metal in the range of from 0.01 to 20 wt.% with respect to the metal oxide in the present invention.

In addition, the architectural material in accordance with this embodiment of the present invention is preferably structured such that the surface thereof and its vicinity are substantially formed of a metal mixture which is expressed by the following general formula (I):



(where M represents a metal selected from the group consisting of Pt, Au, Pd, Ag, Cu, Ni, and Co; x is such that $0.3 \leq x < 1$; and y is an integer peculiar to the metal M combining with Ti and is any one of 1, 2, and 3),

and its inner portion is a metal mixture which is expressed by the following general formula (II):



(where M represents a metal selected from the group consisting of Pt, Au, Pd, Ag, Cu, Ni, and Co; x is such that $0.3 \leq x < 1$; and y is an integer peculiar to the metal M combining with Ti and is any one of 1, 2, and 3).

In the case of this preferable form, the closer to the surface the portion is, the greater its content of titanium dioxide $[\text{TiO}_2]$, and the greater the proportion of titanium $[\text{Ti}]$.

x represents a molar ratio, shows a ratio between titanium dioxide or titanium in the metal mixture and the metal [M] for improving the catalytic function, and is preferably 0.7 to 0.9 or thereabouts.

In this embodiment, titanium dioxide, which is most suitable as a substance exhibiting the photocatalytic function, is used. The metal M for improving the photocatalytic function of titanium dioxide is a metal which is suitably used among metals which coexist with titanium dioxide and are capable of forming sites for reduction reaction in the photocatalytic reaction. These metals are generally called precious metals, and elements in Groups VIII and Ib can be typically cited. Here, the metal M is selected from the group consisting of platinum, gold, palladium, silver, copper, nickel, and cobalt which are highly effective. Among them, platinum, gold, palladium, and silver are preferable in view of deodorizing and antimold effects. Palladium is particularly preferable in view of ease of processing and the price.

In this embodiment, the word "substantially" is meant to include the presence of impurities or mixtures to such an extent that it does not impair the advantages of the present invention.

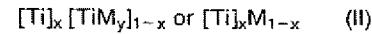
On the surface or its vicinity, titanium dioxide and the metal M selected from the group of metals, when combined, exhibit a structure similar to that of an alloy. In other words, the phase consisting of only titanium dioxide and the metal M, or the phase consisting of only titanium dioxide and a composite phase consisting of titanium dioxide and the metal M, exhibit a mixed structure (metal mixture) in which these metals are finely and uniformly dispersed. The closer to the inner portion of this metal mixture, the more titanium dioxide in the metal mixture is replaced by metal titanium, changing continuously to the metal mixture (alloy) consisting of metal titanium and the metal M.

Fig. 15 is a cross-sectional view of a model showing the state of phase of a metal mixture of the architectural material in accordance with the present invention in which M is palladium Pd. A TiO_2 phase 50 and a TiPd_2 phase 54 are dispersed on the surface and its vicinity. The TiO_2 phase exhibits the photocatalytic function, while the TiPd_2 phase promotes that function. The closer to the inner portion, a Ti phase 52, which is unrelated to the photocatalytic function, increases, and the structure becomes one in which the Ti phase 52 and the TiPd_2 phase 54 are dispersed. These portions of the metal mixture are formed continuously.

As described above, since the titanium dioxide/metal phase exhibiting the photocatalytic function and the titanium/metal phase serving as a carrier constitute an identical architectural material structure, the photocatalytic phase is prevented from peeling off, so that the architectural material is provided with the strength and peel resistance necessary for withstanding practical use.

Next, a description will be given of a method of manufacturing an architectural material, which is a third aspect of the present invention. As the manufacturing method, first, a metal mixture, i.e., an alloy, which contains the metal constituting the metal oxide exhibiting the photocatalytic activity and the second metal for improving the photocatalytic activity of the metal oxide, is manufactured. After the alloy is processed into a desired shape, the processed alloy is subjected to oxidation treatment. The metals which are used are the same as those of the above-described architectural material.

As the metal mixture, a metal mixture, i.e., alloy, which is expressed by the following general formula (II) is preferably used:



(where M represents a metal selected from the group consisting of Pt, Au, Pd, Ag, Cu, Ni, and Co; x is such that $0.3 \leq x < 1$; and y is an integer peculiar to the metal M combining with Ti and is any one of 1, 2, and 3).

The alloy expressed by general formula (II) above exhibits at room temperature a mixed structure in which "the α phase consisting of metal titanium and the metal M" are finely and uniformly dispersed, or a mixed structure in which "the α phase consisting of metal titanium and the composite phase consisting of metal titanium and the metal M" are finely and uniformly dispersed. x represents a molar ratio of titanium dioxide with respect to the metal M, while y represents a molar ratio of the metal M with respect to metal titanium in the composite phase consisting of metal titanium and the metal M.

The metal mixture (alloy) of such a mixed structure is manufactured, and after it is processed into a desired shape for use such as a sheet or a foil, the metal mixture is subjected to oxidation treatment. Before oxidation treatment is conducted, pretreatment such as heat treatment may be carried out. The metal mixture is subjected to forming, and surface cleaning is then carried out before oxidation treatment is provided. In view of the uniformity of treatment and the strength of the photocatalytic phase, it is preferable to conduct anodic oxidation treatment in an electrocatalytic solution. If oxidation treatment is provided, the surface of the " α phase consisting of metal titanium" is oxidized, thereby making it possible to form the titanium dioxide phase.

Thus, it is readily possible to obtain a rigid photocatalytic phase in which the phase consisting of titanium dioxide, which plays the role of oxidation decomposition reaction in the photocatalytic reaction, and the phase consisting of the metal M or the composite phase, consisting of the metal M and titanium, which plays the role of promoting the photocatalytic reaction as a catalyst for reduction reaction, are finely and uniformly dispersed in the alloy surface.

Example 1 of manufacture

The manufacture of an architectural material consisting of a titanium-palladium binary system

Fig. 16 is a diagram of the state of a titanium-palladium binary system of a metal mixture.

This is a case where M is Pd in general formula (II). Metal mixtures (hereafter referred to as alloys) A, B and C were fabricated by being melted with compositions of $x = 0.9$, 0.8 , and 0.7 , respectively.

5 Ingots of the alloys A, B and C were hot rolled into sheets of 110 mm in width and 2 mm in thickness at 900°C , and were acid pickled in an aqueous solution of 5 wt.% fluorine to remove oxide film from their surfaces. Then, they were cut into sizes of a 100 mm square and 1.6 mm in thickness.

Fig. 17 is a schematic diagram of an anodic oxidation treatment apparatus.

10 The alloy was connected to an anode 56, while metal aluminum was connected to a cathode 58. An aqueous solution 62 of 1 wt.% phosphoric acid was filled in a cell 60. While observing a voltmeter 64 and an ammeter 66 and adjusting the voltage, electric power was supplied from a dc power supply device 68 so as to effect anodic oxidation treatment. That is, the obtained metal tile was attached to the anode 56 of the anodic oxidation treatment apparatus, and anodic oxidation treatment was carried out in the aqueous solution of 1 wt.% phosphoric acid at a voltage of 10 to 250 V, thereby oxidizing the titanium phase (α phase) in each alloy and forming on its surface a titanium dioxide phase having a thickness of dozens of angstroms to several microns. Thus, metal tiles having the deodorizing and antimold functions were obtained.

Example 2 of manufacture

30 The manufacture of an architectural material consisting of a titanium-silver binary system

Fig. 18 shows a diagram of the state of a 35 titanium-silver binary system of a metal mixture.

This is a case where M is Ag in general formula (II). Alloys D and E were fabricated by being melted with compositions of $x = 0.9$ and 0.7 , respectively.

40 Ingots of the alloys D and E were treated in the same manner as in example 1 of manufacture, and metal tiles having the deodorizing and antimold functions were obtained.

Example 5 of evaluation of deodorizing property

Evaluation of the deodorizing property of metal tiles

50 Fig. 19 shows a schematic diagram of a testing apparatus for evaluating the deodorizing property.

A sample 72 was placed in the bottom of an experiment tank 70 made of quartz glass. An aldehyde gas was supplied to the experiment tank 70 from a standard-gas generating device 74 via a gas supply port 76. A pressure gage 78 and an agitator 80 were placed in the apparatus. The state of the interior was observed by means of a gas sensor 82, a hygrothermograph 84, and an ul-

traviolet-ray intensity meter 86.

The metal tile samples obtained in examples 1 and 2 of manufacture were placed, with the treated surfaces facing upward, in the bottom of the experiment tank made of quartz glass in the testing apparatus for evaluating the deodorizing property.

5 ppm of aldehyde was introduced into the evaluating apparatus through the gas supply port 76, and the light was radiated from the BL lamp (black lamp) (not shown) from above the evaluating apparatus. The change over time of the aldehyde concentration at that time was measured by gas chromatography, and the degree of a decline in the aldehyde residual rate was used as an index of the deodorizing performance.

As a comparative sample, an evaluation was similarly made in which a titanium dioxide-palladium thin film obtained by applying an aqueous solution of a titanium dioxide sol thereon was formed on a metal tile.

Fig. 20 is a graph showing a change in the residual concentration of acetaldehyde.

In Fig. 20, a represents a curve which shows the residual concentration of acetaldehyde in the metal tile obtained from the alloy A; and b, c, d, and e represent curves which show the residual concentrations of acetaldehyde in the metal tiles obtained from the alloys B, C, D, and E, respectively. f represents a curve which shows the residual concentration of acetaldehyde in the metal tile obtained from the comparative sample.

Example 1 of evaluation of peel resistance

Evaluation of peel resistance of metal tiles

Fig. 21 shows a schematic diagram of a testing method for evaluating peel resistance.

As shown in Fig. 21, 10 mm-long scars were inscribed at 2-mm intervals in a central portion of the surface of each sample by using a cutter knife, thereby forming 5 x 5 squares.

Then, an adhesive tape was attached to a surface portion covering the squares. After rubbing sufficiently from over the tape, the tape was peeled off, and by microscopically observing the cut portions of the sample, the number of squares in which the titanium dioxide film remained without being peeled off was counted and set as a parameter of peel strength.

As a comparative sample, an evaluation was similarly made of a titanium dioxide film of 1 μm in thickness formed on a 5-cm-square glass plate by means of spin coating.

In all the metal tiles obtained by subjecting the items of the present invention, i.e., the alloys A, B, C, D and E, to oxidation treatment, the titanium dioxide film was not peeled off, the number of

squares remaining intact being 25. In the comparative sample, the film was peeled off in all the squares, and the result was 0. Thus, the metal tiles obtained in accordance with the present invention exhibit peel resistance.

It is known that titanium dioxide produces various colors depending on the film thickness thereof. Since the thickness of the titanium dioxide film is substantially proportional to the anodic oxidation voltage, it is possible to obtain metallic architectural materials which produce various colors by controlling the oxidation voltage. In addition, since the surface phase and the inner phase are formed continuously, excellent surface strength is exhibited irrespective of the thickness of the titanium dioxide film. Hence, it is possible to arbitrarily obtain architectural materials which produce colors suited to purposes by the adjustment of the oxidation voltage, so that these architectural materials are preferable in terms of design as well.

Since the architectural material of the present invention uses a titanium alloy as its base material, the architectural material excels in workability, and a desired shape can be obtained easily. Since anodic oxidation permits fine and uniform surface oxidation treatment, an architectural material of a complicated shape can be provided with a uniform and excellent photocatalytic capability.

The architectural material of the present invention may be used as it is by processing the metal into an arbitrary shape as described above, or a thin sheet with a thin film formed thereon may be formed of alloys in advance and subjected to oxidation treatment, and a thin-film material thus prepared and displaying the deodorizing and antimold functions may be joined to a base material so as to be used.

As a method of using the architectural material of the present invention, the architectural material may be used as it is as a metal tile or an interior trim material, or the thin sheet/thin film architectural material having a combined structure in accordance with the present invention may be prepared and used by being joined to ceramics, mortar, glass, iron plates, aluminum plates, and the like which are existing architectural materials. Thus, in accordance with the method in which the architectural material of the present invention is used by being joined to existing materials, the reduction in the amount of alloys used becomes possible, and it is possible to provide architectural materials displaying excellent deodorizing and antimold functions at low cost.

The architectural material in accordance with the present invention offers outstanding advantages in the property of deodorizing an indoor space which comes in contact with the architectural material and in the antimold property, antisooting prop-

erty, and ultraviolet-ray absorbency of the surface of the architectural material, and in the long-term maintenance of these properties and economic efficiency, without impairing features of design. The architectural material in accordance with a second aspect of the present invention has high uniformity of material, excels in deodorizing and antimold functions, is easy to manufacture, has high strength. The material also excels in durability, and facilitates processing into a shape suited to a purpose. Furthermore, in accordance with the manufacturing method in accordance with the present invention, it is possible to readily obtain an architectural material of a desired shape, which is uniform and has superior deodorizing and antimold effects.

The features disclosed in the foregoing description, in the claims and/or in the accompanying drawings may, both separately and in any combination thereof, be material for realising the invention in diverse forms thereof.

Claims

1. An architectural material comprising:
a base having a light-receiving surface and used as an architectural material as an external wall material, a roofing material, an internal wall material, a flooring material, or a ceiling material; and
at least one metal-oxide layer exhibiting photocatalytic activity and selected from the group consisting of titanium dioxide, iron oxide, silver oxide, copper oxide, tungsten oxide, aluminum oxide, silicon oxide, zinc oxide, and strontium titanate, said at least one metal-oxide layer being formed on a surface of said base.
2. An architectural material comprising:
a base having a light-receiving surface and used as an architectural material as an external wall material, a roofing material, an internal wall material, a flooring material, or a ceiling material; and
at least one metal-oxide thin film exhibiting photocatalytic activity and selected from the group consisting of titanium dioxide, iron oxide, silver oxide, copper oxide, tungsten oxide, aluminum oxide, silicon oxide, zinc oxide, and strontium titanate, said at least one metal-oxide layer being formed on a surface of said base.
3. An architectural material according to Claim 2, wherein said thin film is formed by coating quartz glass or tile having the light-receiving surface with a titanium oxide sol, and by sintering the same.
4. An architectural material according to Claim 2, wherein said thin film is formed by coating quartz glass or tile having the light-receiving surface with a titanium oxide sol with titanium dioxide powder added thereto, and by sintering the same.
5. An architectural material according to Claim 4, wherein palladium is carried in the thin film of the titanium oxide sol.
6. An architectural material for use as an external wall material, a roofing material, an internal wall material, a flooring material, or a ceiling material, wherein a surface of said architectural material and its vicinity are substantially formed of a metal mixture including a metal oxide which exhibits photocatalytic activity and a second metal for improving the photocatalytic activity of said metal oxide, and an inner portion of said architectural material is substantially formed of a metal mixture including a metal of the same kind as that which constitutes said metal oxide and said second metal for improving the photocatalytic activity of said metal oxide, said surface and its vicinity as well as said inner portion being formed continuously.
7. An architectural material according to Claim 6, wherein said surface and its vicinity are substantially formed of a metal mixture which is expressed by the following general formula (I):
$$[\text{TiO}_2]_x [\text{TiM}_y]_{1-x} \text{ or } [\text{TiO}_2]_x \text{M}_{1-x} \quad (\text{I})$$

(where M represents a metal selected from the group consisting of Pt, Au, Pd, Ag, Cu, Ni, and Co; x is such that $0.3 \leq x < 1$; and y is an integer peculiar to said metal M combining with Ti and is any one of 1, 2, and 3),
and said inner portion is a metal mixture which is expressed by the following general formula (II):
$$[\text{Ti}]_x [\text{TiM}_y]_{1-x} \text{ or } [\text{Ti}]_x \text{M}_{1-x} \quad (\text{II})$$

(where M represents a metal selected from the group consisting of Pt, Au, Pd, Ag, Cu, Ni, and Co; x is such that $0.3 \leq x < 1$; and y is an integer peculiar to said metal M combining with Ti and is any one of 1, 2, and 3).
8. An architectural material according to Claim 6, wherein said surface and its vicinity are substantially formed of a metal mixture including titanium oxide and palladium, and said inner portion is substantially formed of a metal mix-

ture including titanium and palladium, said surface and its vicinity as well as said inner portion being formed continuously.

9. An architectural material according to Claim 1 or 2, wherein said architectural material is glass, tile, roof tile, concrete, stone, metal, or a composite material thereof. 5

10. A method of manufacturing an architectural material, comprising the steps of:
 fabricating a metal mixture including a metal constituting a metal oxide exhibiting photocatalytic activity and a second metal for improving the photocatalytic activity of said metal oxide;
 processing said metal mixture into a desired shape; and
 subjecting said processed metal mixture to oxidation treatment. 10 15 20

11. An architectural material according to Claim 6, wherein said metal oxide is at least one compound selected from the group consisting of titanium dioxide, iron oxide, silver oxide, copper oxide, tungsten oxide, aluminum oxide, silicon oxide, zinc oxide, and strontium titanate. 25

12. A method of manufacturing an architectural material according to Claim 10, wherein said metal constituting said metal oxide exhibiting the photocatalytic activity is selected from the group consisting of titanium, iron, silver, copper, aluminum, tungsten, zinc, and strontium. 30 35

13. A method of manufacturing an architectural material according to Claim 10, wherein said second metal for improving the photocatalytic activity of said metal oxide is selected from the group consisting of platinum, gold, palladium, silver, copper, nickel, rhodium, niobium, tin, and cobalt. 40

14. A method of manufacturing an architectural material according to Claim 10, wherein said metal mixture is expressed by the following general formula (II):
 $[Ti]_x [TiMy]_{1-x} \text{ or } [Ti]_x M_{1-x}$ (II) 45 50
 (where M represents a metal selected from the group consisting of Pt, Au, Pd, Ag, Cu, Ni, and Co; x is such that $0.3 \leq x < 1$; and y is an integer peculiar to said metal M combining with Ti and is any one of 1, 2, and 3). 55

15. A method of manufacturing an architectural material according to Claim 10, wherein a met- 55

FIG. 1

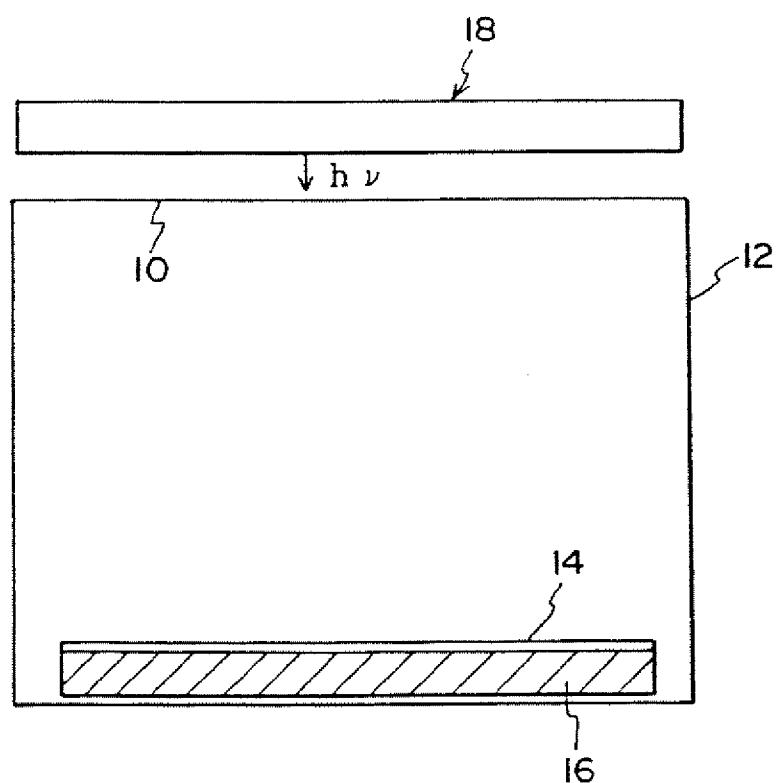


FIG. 2

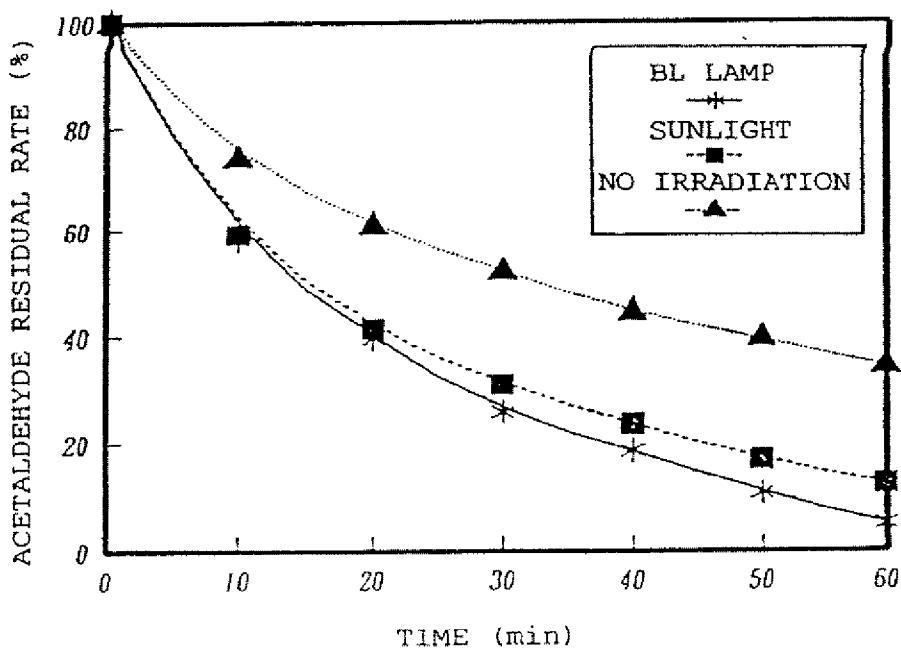


FIG. 3

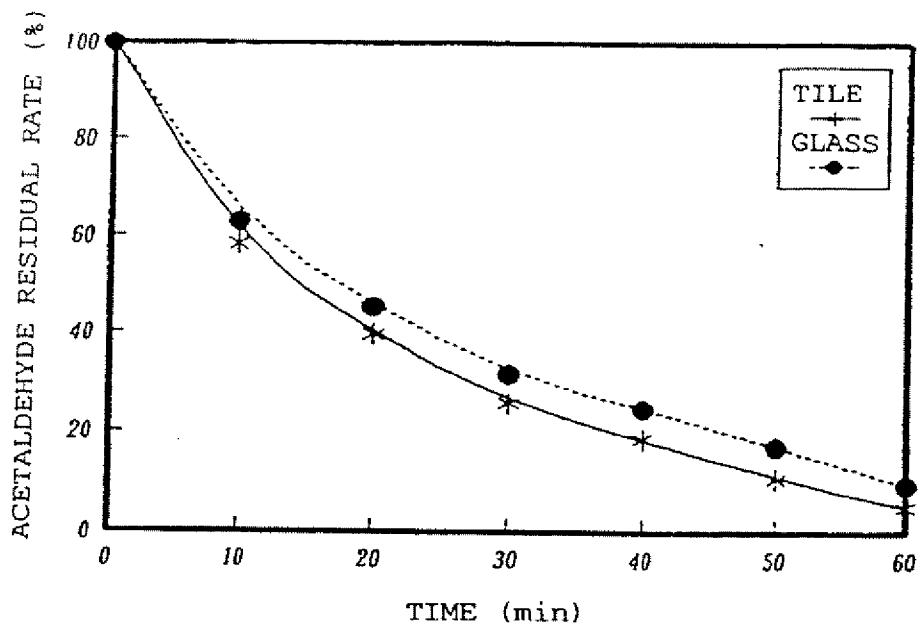


FIG. 4

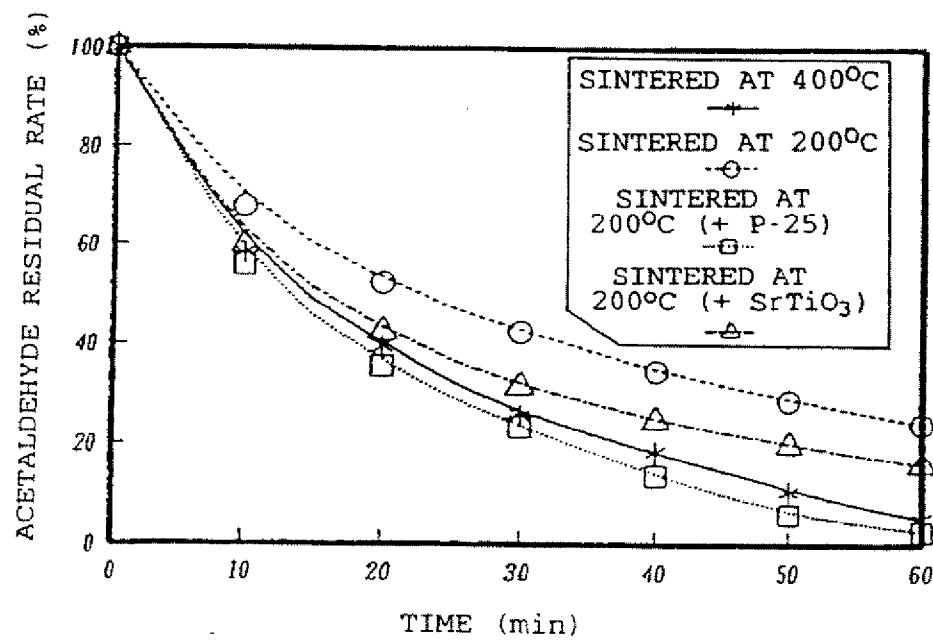


FIG. 5

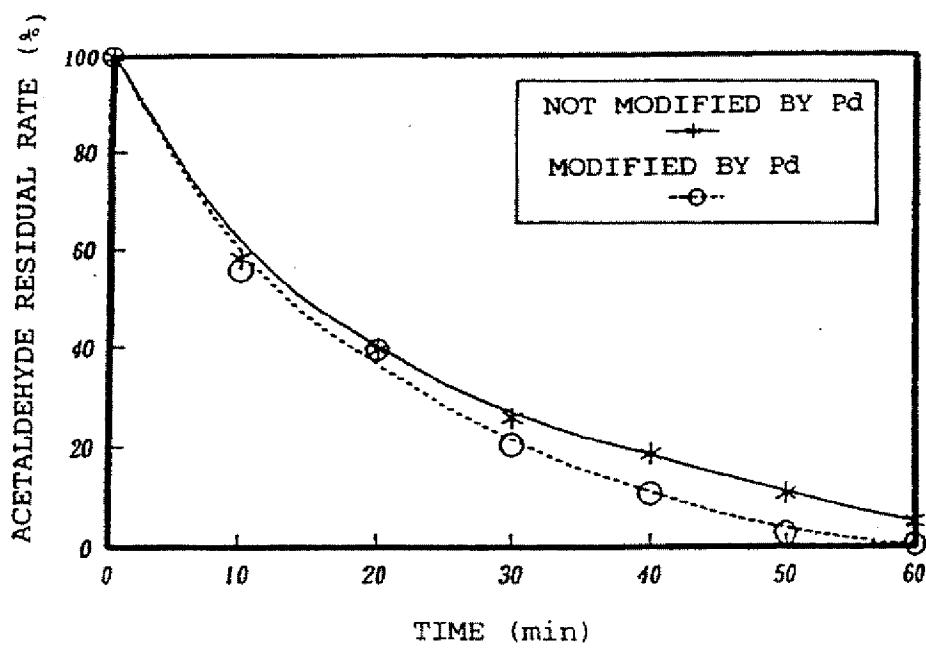


FIG. 6

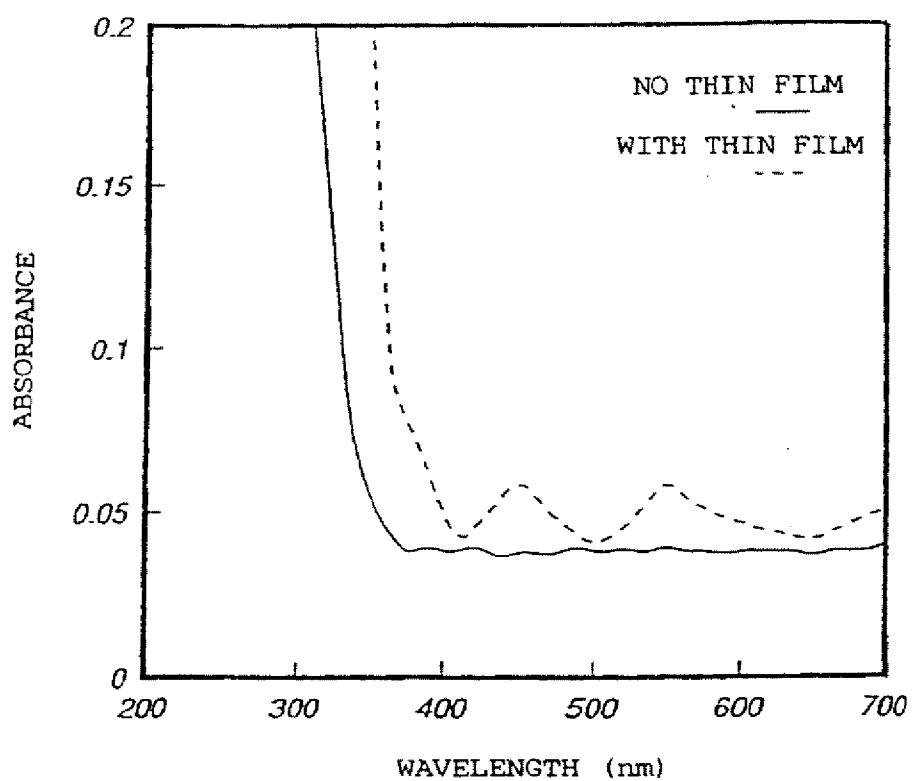


FIG. 7

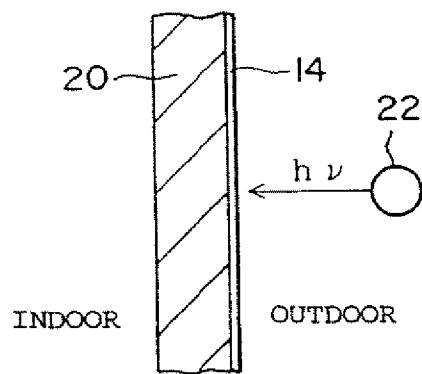


FIG. 8

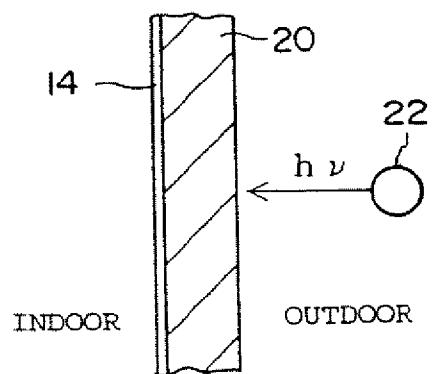


FIG. 9

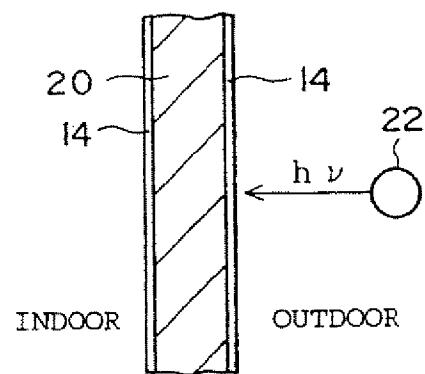


FIG. 10

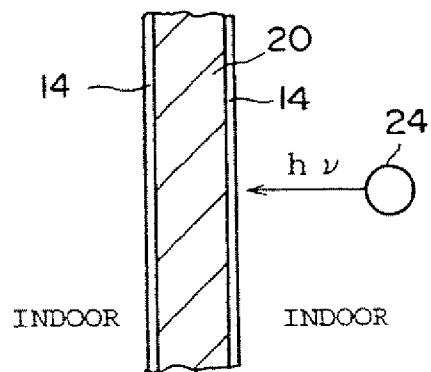


FIG.11

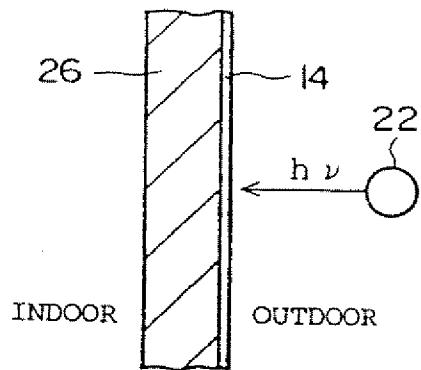


FIG.12

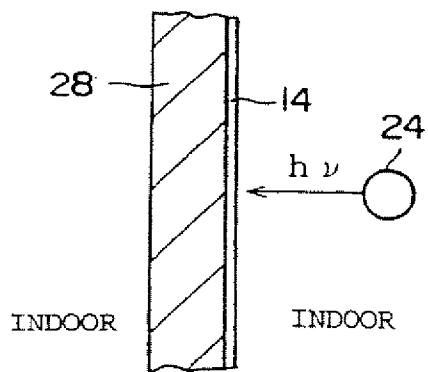


FIG. 13

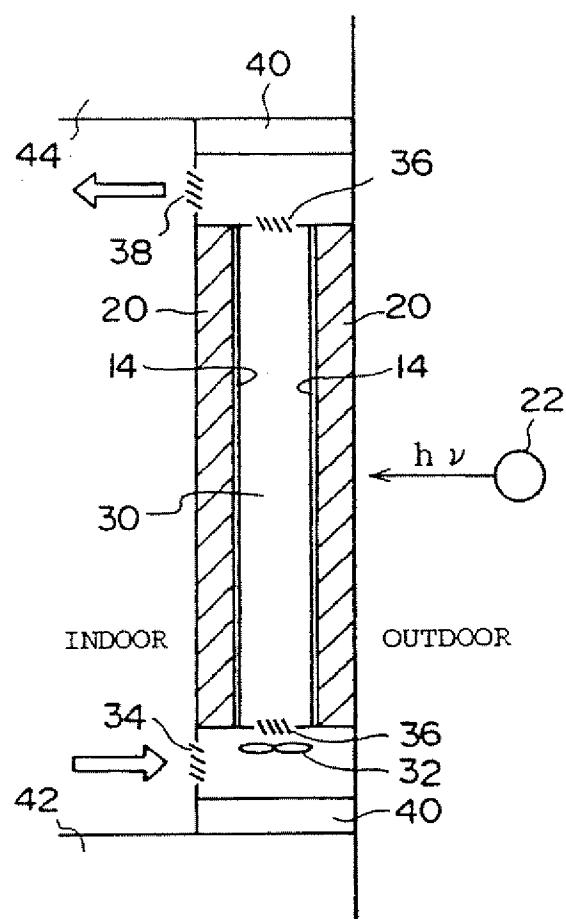


FIG. 14

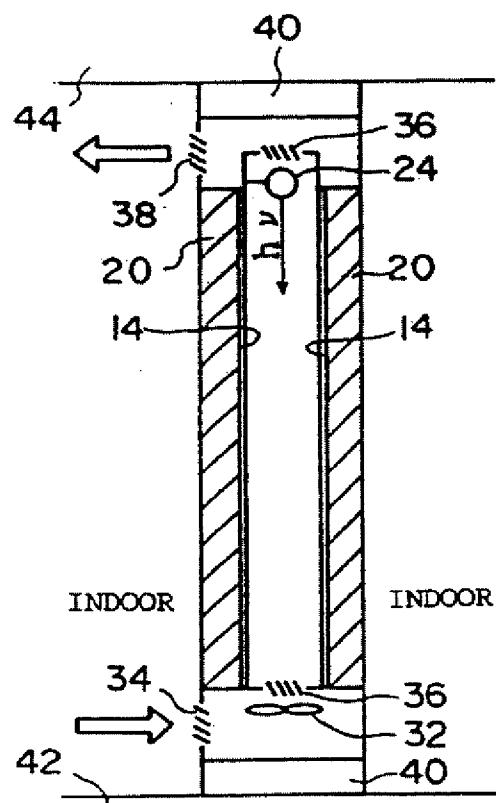


FIG. 15

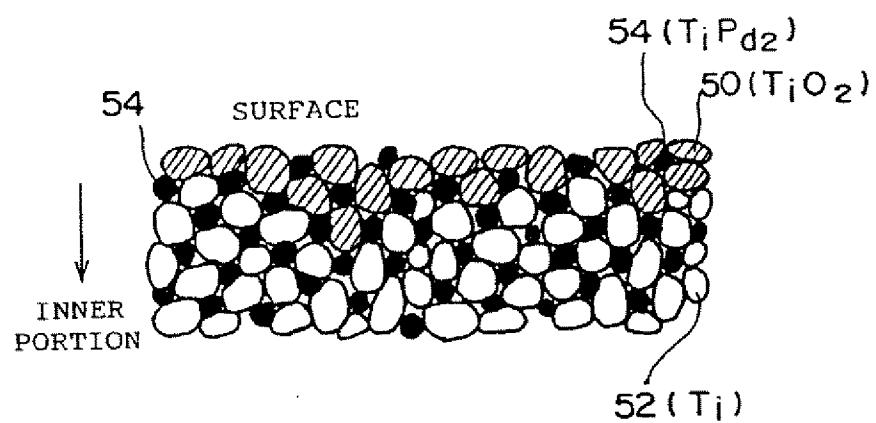


FIG. 16

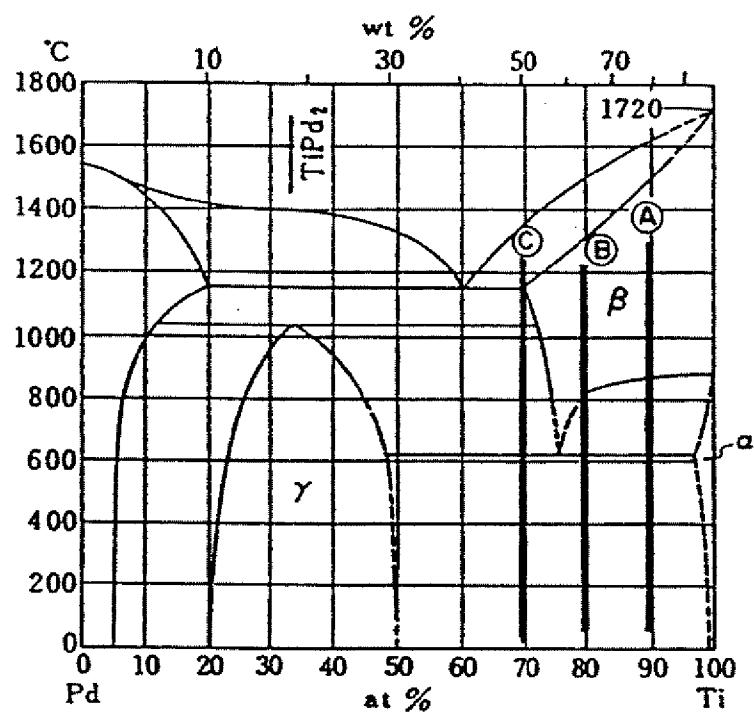


FIG.17

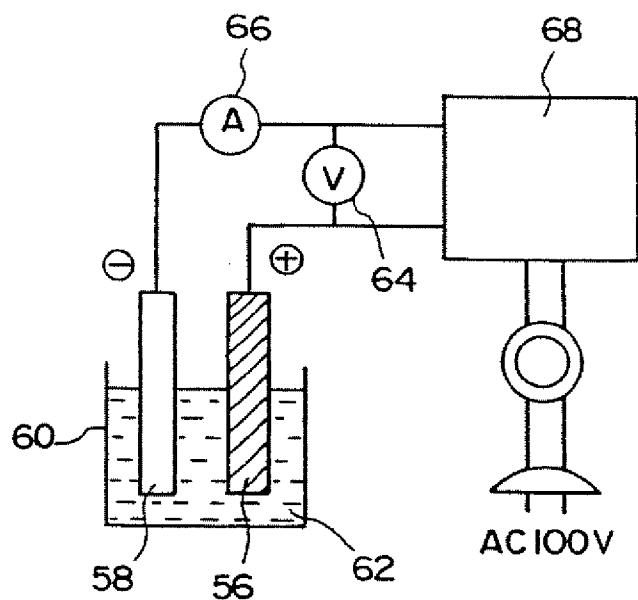


FIG. 18

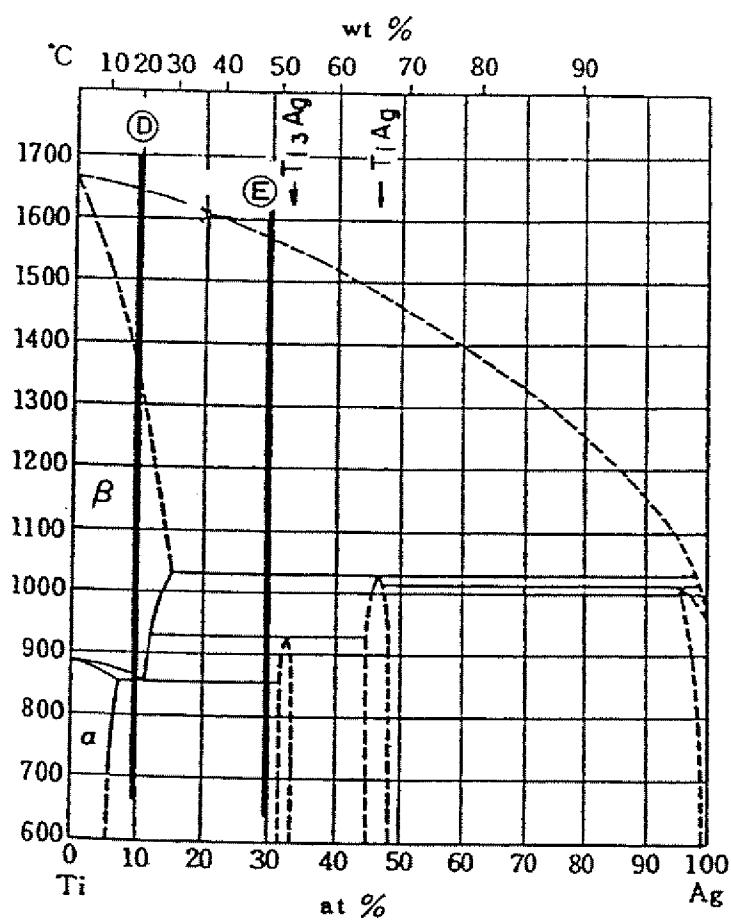


FIG. 19

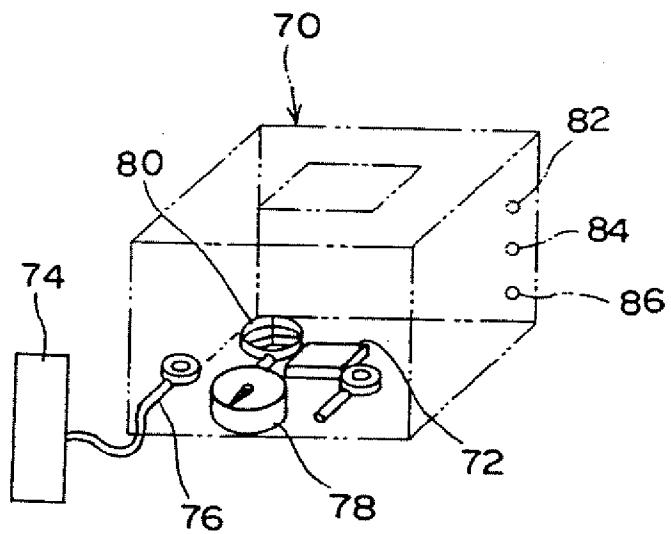


FIG. 20

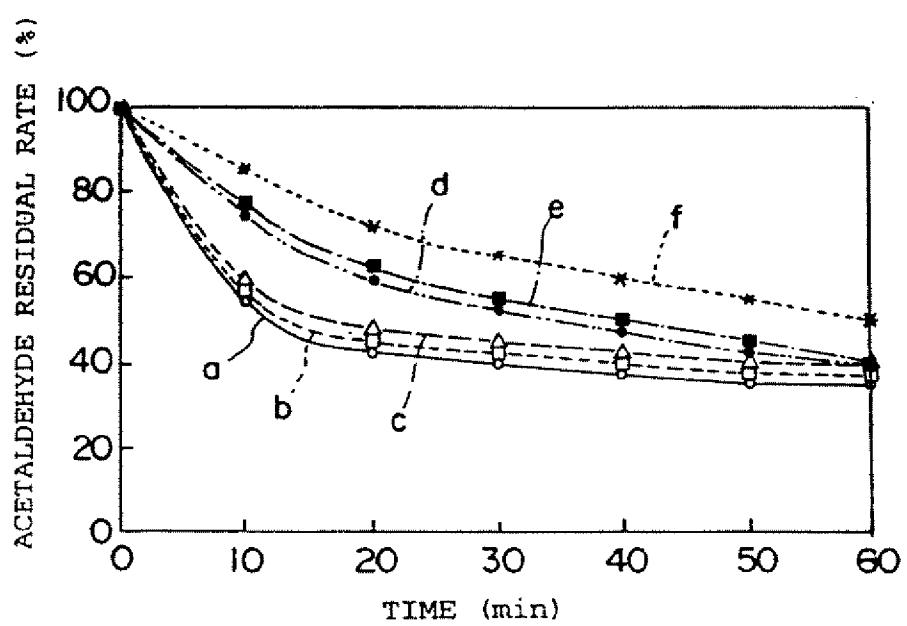
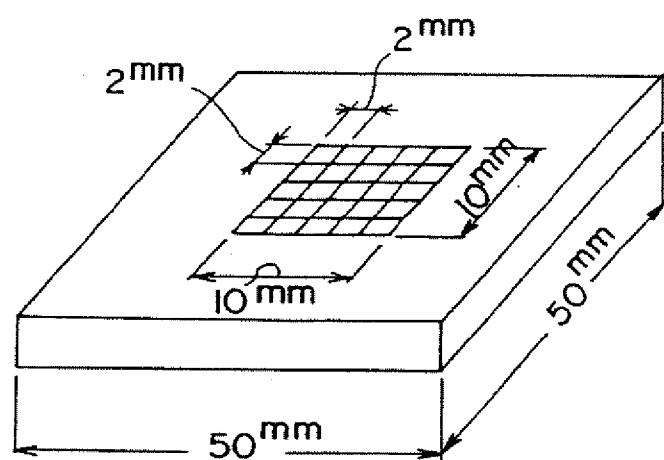


FIG. 21





European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 93 11 5191

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.)
X	DATABASE WPI Week 9119, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-136413 & JP-A-3 073 304 (AIN KK) 28 March 1991 * abstract *	1, 2	E04C2/02 E04C1/40
A	---	6, 9-13	
A	EP-A-0 288 070 (BROGGINI) * the whole document *	1-4, 6, 9-12	
A	EP-A-0 288 071 (BROGGINI) * the whole document *	1-4, 6, 9-12	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.)
			E04C
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search	Date of completion of the search	Examiner	
THE HAGUE	27 December 1993	VandeVondele, J	
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document & : member of the same patent family, corresponding document	
EPO FORM 1501/02 (P04C01)			